

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»
Тверской государственный университет
Донецкий национальный технический университет
Донецкий национальный университет

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

Сборник материалов
Одиннадцатой Международной научной конференции

Великий Новгород, 17–21 мая 2021 г.



Великий Новгород
2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ЯРОСЛАВА МУДРОГО»

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

*Сборник материалов
Одиннадцатой Международной научной конференции
Великий Новгород, 17–21 мая 2021 г.*

ВЕЛИКИЙ НОВГОРОД
2021

УДК 544.3:544.4
ББК 24.53+24.542
Х46

Печатается по решению
РИС НовГУ

Рецензенты:

кандидат физико-математических наук **А. Ю. Прохоров**
(АО «ОКБ Планета», г. Великий Новгород)

профессор кафедры общей и экспериментальной физики,
доктор физико-математических наук, профессор **А. Ю. Захаров**
(Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого)

Химическая термодинамика и кинетика: сборник материалов
Х46 Одиннадцатой Международной научной конференции. Великий
Новгород, 17–21 мая 2021 г.; НовГУ имени Ярослава Мудрого. –
Великий Новгород, 2021. – 325 с.
ISBN 978-5-89896-761-1
DOI: 10.34680/978-5-89896-761-1/2021.thermodynamics

Сборник содержит материалы докладов, включенных в
программу Одиннадцатой Международной научной конференции
«Химическая термодинамика и кинетика», проходившей с 17 по 21
мая 2021 г. в г. Великий Новгород на базе Новгородского
государственного университета имени Ярослава Мудрого.

УДК 544.3:544.4
ББК 24.53+24.542

ISBN 978-5-89896-761-1

© Новгородский государственный
университет, 2021
© Авторы статей, 2021

Организационный комитет конференции

Председатель – Ефременков Андрей Борисович, д.т.н., проф., проректор по научной работе и инновациям ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Заместитель председателя – Захаров Анатолий Юльевич, д.ф.-м.н., проф., проф. кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Эминов Стефан Ильич, д.ф.-м.н., проф., директор Института электронных и информационных систем ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Гаврушко Валерий Владимирович, д.т.н., проф., заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Селезнев Борис Иванович, д.т.н., проф., заведующий кафедрой физики твердого тела и микроэлектроники ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Секретарь конференции – Ананьева Ирина Ивановна, программист кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Программный комитет конференции

Ефременков Андрей Борисович, д.т.н., проф., проректор по научной и инновационной деятельности ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого» – **председатель**

Захаров Анатолий Юльевич, д.ф.-м.н., проф., проф. кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого» – **заместитель председателя**

Гененко Юрий Анатольевич, д.ф.-м.н., проф. Технического университета в Дармштадте (Technische Uni-versität Darmstadt, Deutschland)

Зайцев Сергей Юрьевич, д.х.н., д.б.н., профессор, зав. кафедрой органической и биологической химии ФГ БОУ ВО «Московская

государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина»

Карташинская Елена Сергеевна, д.х.н., доц., кафедра физической и органической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»;

Михальчук Владимир Михайлович, д.х.н., проф., зав. кафедрой физической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»

Опейда Иосиф Алексеевич, д.х.н., проф., зам. директора по научной работе Института физико-органической химии и углехимии НАН Украины

Орлов Юрий Дмитриевич, д.х.н., проф., зав. кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»

Самсонов Владимир Михайлович, д.ф.-м.н., проф. кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»

Туровцев Владимир Владимирович, д.ф.-м.н., зав. кафедрой физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной медицинский университет»

Эминов Стефан Ильич, д.ф.-м.н., проф., директор Института электронных и информационных систем ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Ананьева Ирина Ивановна, программист кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого» – **секретарь**

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Абрамова Н.С., Стрижов Н.К.</i> Кинетика поверхностных реакций образования каталитически активных комплексов в системах «NI (II), CO (II) – ЭЧТ»	17
<i>Абрашова Е.В., Мараева Е.В., Пермьяков Н.В.</i> Исследование характеристик пористости материалов на основе системы металлооксидов ZnO-SnO ₂ – SiO ₂ для использования их при создании гибридных структур	19
<i>Абусуек Д.А., Никошвили Л.Ж.</i> Синтез гамма-валеролактона с применением диоксида рутения, нанесенного на цеолиты	21
<i>Акулич В.А., Лапцевич Н.А., Патапович М.П.</i> Динамика напыления тонкой пленки закиси свинца (Pb ₂ O) на поверхность стекла сдвоенными лазерными импульсами.....	22
<i>Александрова О.А., Мараева Е.В.</i> Разработка учебно-методического пособия «технология материалов микросистемной техники» для курсового проектирования	24
<i>Андреанова Я.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</i> Влияние хлоридов одно-, двух- и трехзарядных металлов на процессы самоорганизации в цистеин-серебряном растворе.....	25
<i>Аристов И.В., Егоров Д.Л., Николаева Е.В., Храпковский Г.М.</i> Теоретическое изучение реакции элиминирования азотистой кислоты из нитропентанов.....	27
<i>Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л.</i> Гомодесмотический метод определения энтальпий образования свободных радикалов i. первичные алкильные радикалы.....	29
<i>Безверхний В.П., Стивак Ю.М., Мошников В.А.</i> Моделирование строения и свойств фотоприемных и излучающих наноструктурированных слоев на основе халькогенидов свинца	31
<i>Белая Н.И., Белый А.В., Щербаков И.Н., Тихонова Г.А.</i> Регрессионно-классификационный алгоритм скрининга антирадикальной активности фенолкарбоновых кислот в нейтральной среде	33
<i>Белов А.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.</i> Адекватность использования базиса функций матье для определения торсионных спектров	35
<i>Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.</i> Организованные микрогетерогенные системы на основе димерных катионных имидазолиевых ПАВ в реакциях щелочного гидролиза фосфорорганических соединений	37

<i>Богданов С.С., Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Савина К.Г., Веселов А.Д.</i> Исследование структурных превращений и эффекта поверхностной сегрегации биметаллических наночастицах NiAl	39
<i>Боченков Г.М., Драгутъ М.В., Федоров Д.Г., Селезнев Б.И.</i> Формирование высокоомных слоев в эпитаксиальных структурах GaAs ионной имплантацией различными ионами.....	41
<i>Бурховецкий В.В., Камаев А.О., Киселев А.Ю., Курушкин Д.В., Ханаев В.М., Хлопков Е.А., Чернявская Н.В., Шкуратов Б.Е., Вьюненко Ю.Н.</i> Распределение теплофизических и механических свойств никелида титана в зоне сварки	43
<i>Бурцев А.В., Педько Б.Б, Иванов В.В.</i> Светоиндуцированные процессы переключения, в кристаллах сегнетоэлектрика-релаксора SBN с примесями церия и хрома	45
<i>Васильев Д.А.</i> Квантово-механические расчеты энергии Гиббса фазы Лавеса Fe ₂ Mo.....	47
<i>Вахтеров Е.В., Большакова Н.Н., Иванова А.И., Румянцев В.С.</i> Доменные процессы в хромсодержащих кристаллах триглицинсульфата.....	49
<i>Вердиева З.Н., Вердиев Н.Н., Мусаева П.А., Сириева Я.Н.</i> Тепловое аккумулярование на базе эвтектик солевых систем из галогенидов и сульфатов щелочноземельных металлов	51
<i>Виноградова М.Г., Козлова Р.Р., Крылов П.Н.</i> Топологический подход в изучении корреляций структура – свойство гетероядерных соединений.....	53
<i>Войташ А.А., Муратов А.В., Белова И.В., Ракша Е.В., Ересько А.Б.</i> DFT-моделирование ямр ¹ н спектров производных тиено[3',2':4,5]тиено[2,3-d][1,2] diazepin-5-онов	55
<i>Волчкова Е.С., Биберина Е.С., Никольский В.М.</i> Синтез и идентификация оптически активного комплексона L-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты .	56
<i>Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И.</i> 3D компьютерная модель Т-х-у диаграммы ZrO ₂ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃ с вклиниванием в ликвидус циркона	57
<i>Воропаев К.О., Жумаева И.О., Селезнев Б.И.</i> Химическое травление гетероструктуры активной области вертикально-излучающего лазера спектрального диапазона 1,55 мкм	59
<i>Воропай Е.С., Баззал Х., Алексеенко Н.А., Коваленко М.Н., Патапович М.П., Зажогин А.П.</i> Спектральные исследования процессов образования нанопорошков Al ₂ O ₃ при воздействии на алюминий сериями сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха	61

<i>Воропай Е.С., Баззал Х., Алексеенко Н.А., Коваленко М.Н., Чинь Н.Х., Зажогин А.П.</i> Процессы образования оксидированных нанопорошков Al при воздействии на сплав АД1 сериями сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха	64
<i>Воропай Е.С., Баззал Х., Алексеенко Н.А., Коваленко М.Н., Патапович М.П., Чинь Н.Х., Зажогин А.П.</i> Процессы образования оксидированных нанопорошков Al при воздействии на сплав АД1 сериями расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха	67
<i>Голованова О.А., Правильникова Т.И.</i> Состав и свойства отложений при стенозе сосудов	69
<i>Голованова О.А.</i> Изучение кинетики кристаллизации одноводного оксалата кальция	70
<i>Греднев Д.С., Дремов В.В.</i> Аналитическое решение задачи затвердевания металла в клинообразной изложнице с учетом конвекции, нагрева электрическим током и тепловых свойств окружающей среды	71
<i>Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., Сморгачев К.Г., Алиханян А.С.</i> Сторонние взаимодействия оксидов металлов с окружением при высокотемпературных исследованиях	73
<i>Гридчин С.Н., Пырзу Д.Ф., Никольский В.М., Шеханов Р.Ф., Туркина Н.С.</i> Процессы образования и катодного восстановления комплексов некоторых d-металлов в растворах амино- и карбоксилсодержащих соединений	74
<i>Григорьев М.Е., Манаенков О.В., Бровко Р.В.</i> Каталитическое гидрирование D-ксилозы и D-лактозы до соответствующих полиолов на катализаторе Ru/СПС MN 100	76
<i>Гребенникова О.В., Балакшина Д.В., Сульман А.М.</i> Получение биферментной системы на основе глюкооксидазы и пероксидазы	78
<i>Дунаева Г.Г., Карпенков А.Ю.</i> Построение кривой намагничивания образца Nd ₂ Fe ₁₄ B на основе анализа трансформации доменной структуры	79
<i>Заречная О.М., Тюрина Т.Г.</i> Корреляция индексов реакционной способности с термодинамическими и кинетическими параметрами реакции распада пероксида бензоила	81
<i>Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Демко Я.В.</i> Получение углеродных наноматериалов с использованием микроволновой энергии	83
<i>Егоров Д.Л., Храповский Г.М.</i> Молекулярная структура, энтальпии образования и энергии диссоциации связи O–N для ряда алифатических нитратов и нитритов	85

<i>Ергонов И.Г., Парфенова М.Д., Луцык В.И.</i> Технические задания для прототипирования фазовых областей Т-х-у диаграмм	87
<i>Жеренкова Л.В., Чемолдин М.А., Зуев И.И.</i> Микрофазное поведение случайно-блочных и регулярных сополимеров различной длины в ионной жидкости	89
<i>Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Томашевская Е.Ю.</i> эволюция решеточного параметра порядка и концентрации в бинарных сплавах при наложении интенсивной деформации кручения	90
<i>Завязкина Т.И., Тюрина Т.Г.</i> Влияние глицерина и органических кислот на характеристики гидрогелей (поли)винилового спирта и поли(N-винилпирролидона).....	92
<i>Зайцев С.Ю.</i> Супрамолекулярные биохимические системы крови животных: особенности самосборки и функционирования.....	94
<i>Захаров А.Ю., Захаров М.А.</i> Релятивизм против статистического подхода в микроскопическом обосновании термодинамики	96
<i>Захаров А.Ю., Захаров М.А.</i> К микроскопическому обоснованию нулевого начала термодинамики	98
<i>Зиганшин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.</i> QTAИМ анализ 12-краун-4 и его тиоаналогов	100
<i>Зубков В.В., Зубкова А. В.</i> К эволюции системы точечных частиц.....	102
<i>Иванова С.А., Аникина М.А., Максимов А.И.</i> Полупроводниковый оксид меди для фотокатализа.....	103
<i>Кабиров Ю.В., Сидоренко Е.Н., Белокобыльский М.В., Клочнев А.М., Пруцакова Н.В., Чебанова Е.В.</i> Композиты на основе органических матриц....	105
<i>Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Рогалин В.Е., Хомич Ю.В., Каплунов И.А., Иванова А.И.</i> Микропроцессы на поверхности латуни после воздействия сканирующим лучом частотно-импульсного ультрафиолетового наносекундного лазера	107
<i>Карташинская Е.С., Высоцкий Ю.Б.</i> Поверхностная кислотность насыщенных карбоновых кислот на межфазной поверхности вода/воздух	109
<i>Маркова М.Е., Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.</i> Применение данных по растворимости газов в высокотемпературных процессах гидрирования.....	110

<i>Манаенков О.В., Кислица О.В., Антонов Е.В., Раткевич Е.А., Матвеева В.Г.</i> Гидролитическое гидрирование целлобиозы с использованием Pt-содержащего полимерного катализатора.....	112
<i>Ковтун А.И., Мисюра А.Г.</i> Кинетика набухания криогелей поливинилового спирта	114
<i>Malyshev M.D., Komarov P.V., Ivanov V.A., Tung S.-H.</i> Study of self-assembly in mixtures of fullerenes with a high boiling solvent	116
<i>Кондратьева О.Н., Никифорова Г.Е., Гуревич В.М.</i> Тепловые свойства ортованадата тулия в области высоких температур.....	117
<i>Коршакова А.А., Никошвили Л.Ж.</i> Селективное гидрирование фенилацетилена в присутствии полимерного Pd-содержащего катализатора	119
<i>Луговой Ю. В., Антонов Н.А., Чалов К.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.</i> Каталитический пиролиз отходов сшитого полиэтилена	120
<i>Кожкенова Н., Конюхов В.Ю., Овчинников-Лазарев М.А., Спицин Б.В.</i> Исследование адсорбционных свойств нанодiamondов методом обращенной газовой хроматографии	123
<i>Милёхин Ю.М., Коптелов А.А.</i> Решение задачи теплового взрыва энергетического материала для разных типов кинетической функции	124
<i>Корвякова Н.П., Ожегова Л.Д., Вишняк Ю.Ю., Соболев О.В.</i> Железные катализаторы в углеродных отложениях донецкого каменноугольного бассейна.....	126
<i>Королёв В.П.</i> Теория и практика обеспечения коррозионной защищенности конструкций и сооружений.....	128
<i>Коротков Л.Н., Короткова Т.Н., Аль Джаафари Ф.Д.</i> Диэлектрическая релаксация в нанокристаллическом титанате стронция	130
<i>Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.</i> Энтальпия образования фторалкильных радикалов	132
<i>Кравченко Е.М., Одарюк И.Д.</i> Применение катион-радикала ABTS для титриметрического исследования кинетики окисления фенолов.....	134
<i>Крамынин С.П.</i> Концентрационные зависимости свойств сплава MO-W.....	136
<i>Крамынин С.П.</i> Размерные зависимости свойств сплава MO-W.....	138

<i>Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Мерзликина М.А., Митченко С.А.</i> Кинетика и механизм реакций С-С сочетания в системе винилиодид – метилиодид – Pt(II) – NaI – ацетон	140
<i>Крупкин Е.И., Аверин И.А., Карманов А.А.</i> Влияние наночастиц серебра на свойства наноструктурированных плёнок оксида цинка.....	142
<i>Курочкин Г.А., Русакова Н.П., Орлов Ю.Д.</i> Интегральные электронные характеристики моно-, ди- и тримеров тиофена.....	144
<i>Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Ламуева М.В., Луцык В.И.</i> Прототипы Т-х-у-z диаграммы Cu,U,Mg,Na Cl	146
<i>Локтионов И.К.</i> О возможности аналитического описания свойств модели жидкости со смещенным потенциалом Леннарда-Джонса	148
<i>Локтионов И.К.</i> Жидкость со смещенным потенциалом Леннарда-Джонса: численный расчёт свойств в области сверхкритических состояний	150
<i>Лыга Р.И., Михальчук В.М., Куриленко Д.Т., Линник Д.С.</i> Изучение кинетики процесса окисления эпоксидно-кремнеземных композитов, полученных золь-гель методом	152
<i>Магомедов М.Н.</i> О поверхностной энергии родия	153
<i>Магомедов М.Н.</i> Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для наносистемы.....	155
<i>Малашенко В.В., Гладкая А.Д., Малашенко Т.И.</i> Влияние скорости пластической деформации на механические свойства функциональных сплавов	157
<i>Малец М.А., Патапович М.П.</i> Синтез нанокластеров двухвалентного оксида свинца на стеклянной поверхности при лазерной абляции.....	159
<i>Мараева Е.В.</i> Электретные материалы на основе гидроксиапатита в биомедицинских применениях	160
<i>Матвиенко В.Г.</i> Растворимость сероводорода в γ -бутиролактоне при повышенных давлениях	162
<i>Матвиенко В.Г.</i> Растворимость сероводорода в органических растворителях .	164
<i>Матус Я.А., Русакова Н.П., Туровцев В.В.</i> Цистеин, серин, фенилаланин, тирозин, глутаминовая кислота и глутамин. QTAIM исследования	166
<i>Мерецкий А.М., Кудряшов Н.И.</i> Закономерности адсорбции непредельных карбоновых кислот на платино-родиевых электродах.....	168

<i>Метлов Л.С.</i> Неравновесная эволюционная термодинамика многокомпонентных сплавов, подверженных мегапластической деформации	170
<i>Милаёва И.В., Зайцев И.С., Царькова М.С., Зайцев С.Ю.</i> Моделирование параметров систем на основе яичного фосфатидилхолина и холестерина в присутствии наночастиц серебра	172
<i>Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С.</i> Энергетика нафталинов	173
<i>Молодочкина С.В., Лошадкин Д.В.</i> Изучение антиоксидантного действия третбутил-N-хинона при окислении метиллинолеата в мицеллах TRITON X-100.....	174
<i>Моталов В.Б., Коробов М.А., Дунаев А.М., Кудин Л.С.</i> Термодинамика сублимации L-триптофана	175
<i>Муратова Е.Н., Налимова С.С., Мошников В.А.</i> Исследование структуры пористых слоев анодного оксида алюминия и их электрофизических параметров	176
<i>Мясниченко В.С., Еришов П.М., Богданов С.С., Савина К.Г., Матренин П.В., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю.</i> Влияние состава и размерного несоответствия атомов на стабильность/нестабильность биметаллических наночастиц	178
<i>Мясниченко В.С., Еришов П.М., Сдобняков Н.Ю., Богданов С.С., Вересов С.А., Базулев А.Н.</i> О влиянии скорости охлаждения на процессы структурообразования в ядре наночастицы Ti-Al-V	180
<i>Налимова С.С., Максимов А.И., Мошников В.А., Бобков А.А., Мазинг Д.С., Рябко А.А.</i> Синтез и исследование оксидных наноструктур для адсорбционных газовых сенсоров, работоспособных при комнатной температуре	182
<i>Небывалова К.К., Самсонов В.М.</i> Прогнозирование стабильности/нестабильности наноструктур ядро-оболочка с использованием метода Брэгга-Вильямса.....	184
<i>Немов С. А., Андреева В. Д.</i> Особенности структуры и оптических свойств кристаллов $PbSb_2Te_4$	186
<i>Николаева Е.В., Храпковский Г.М., Шамов А.Г.</i> Альтернативные механизмы первичного акта газофазного мономолекулярного термического разложения N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида по данным квантово-химических расчетов	188
<i>Одарюк В.В., Ракша Е.В., Савоськин М.В.</i> Кинетика разложения мурексида в присутствии соединений соинтеркалированного нитрата графита.....	191

<i>Парфенова М.Д., Никишина А.Н., Луцык В.И.</i> Разрезы Т-х-у диаграмм с метатектическими реакциями	193
<i>Педько Б.Б., Бурцев А.В.</i> Высокотемпературные термоиндуцированные импульсы изменения электрического состояния в кристаллах сегнетоэлектрика-релаксора SBN	195
<i>Пермяков Н.В.</i> Углеродосодержащие наноматериалы и квазикристаллы: особенности создания 3D моделей	197
<i>Петрик Г.Г.</i> Антибатная зависимость параметров потенциала межмолекулярных взаимодействий	199
<i>Петрова А. В, Большакова Н. Н., Петраханов Т. Н.</i> Диэлектрический гистерезис в медь – и никельсодержащих кристаллах триглицинсульфата	201
<i>Покинтелица Е.А.</i> построение неравновесной диаграммы состояния системы нафталин-дифенил-добензил	203
<i>Почкин М.О., Спиридонова Н.А., Моталов В.Б., Дунаев А.М., Кудин Л.С.</i> Масс-спектрометрическое исследование сублимации спиропирана индолинового ряда в режиме ионизации электронами	205
<i>Прохоров А.Ю., Леонтьева А.В., Дмитриев Ю.А.</i> О двух переходах в кристаллическом метане	207
<i>Ракиша Е.В., Давыдова А.А., Осколкова О.Н., Сухов П.В., Гнатовская В.В., Берестнева Ю.В., Волкова Г.К., Бурховецкий В.В., Савоськин М.В.</i> Соинтеркалаты нитрата графита с уксусной кислотой.....	209
<i>Матвеев А.А., Коптелов А.А., Коптелов И.А., Rogozina А.А.</i> Диффузия трансформаторного масла в композиционном энергетическом материале.....	211
<i>Репин А.А., Чернова Е.М., Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.</i> Принципиальная схема базы данных по электронному строению органических соединений	213
<i>Рюмин М.А., Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Гавричев К.С.</i> Термодинамические свойства станнатов $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$) со структурой пирохлора.....	215
<i>Рябкова В.А., Тихонов И.В., Бородин Л.И.</i> Механизм антиоксидантного действия полифенолов при окислении метиллинолеата в мицеллах	217
<i>Дорошкевич В.С., Рябцева М.А., Баранова О.В.</i> Каталитическая эффективность ониевого солей в межфазно-каталитических реакциях	219

<i>Садовая И.В., Шпанько И.В.</i> Влияние структуры и температуры в катализируемых пиридинами реакциях фенилоксирана с N-ароилбензолсульфонамидами.....	221
<i>Самойлова Е.Э.</i> Определение химстойкости и степени кристалличности полиэтиленовой упаковки для хранения жидких ядохимикатов	223
<i>Самсонов В.М., Талызин И.В., Пуйтов В.В., Васильев С.А., Алымов М.И.</i> О закономерностях механизмах коалесценции металлических наночапель и спекания твердых наночастиц	225
<i>Селезнёв Б.И., Драгутъ М.В., Смирнов Ю.Ю.</i> Разработка технологического маршрута контроля и исследования параметров микроструктур СВЧ монолитных интегральных схем	227
<i>Сдобняков Н.Ю., Богданов С.С., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Колосов А.Ю., Савина К.Г.</i> Сравнение результатов атомистического моделирования структуры биметаллических наночастиц	229
<i>Синкевич А.И., Семенова Е.М., Ляхова М.Б., Карпенков А.Ю., Пастушенков Ю.Г., Ракунов П.А., Дунаева Г.Г.</i> Поверхностная плотность энергии доменных границ соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$	230
<i>Смирнов А.А., Тойкка М.А.</i> Фазовое равновесие, растворимость и критические явления в реакционной системе с участием компонентов биотоплива	231
<i>Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.</i> Термодинамика гетерогенных равновесий в системе $In-In_2O_3$ по данным высокотемпературной масс-спектрометрии.....	233
<i>Соболь О.В.</i> Исследование процессов плавления и кристаллизации в системе $H_2O - FeSO_4$	234
<i>Тимченко В.И., Сорока В.А.</i> Фотовольтаический эффект в структуре на основе пленок CVD – алмаза.....	236
<i>Сохина С.И., Шевченко О.Н., Селютин Ю.В., Муколина Е.В.</i> Расчет глубины реакции линейного полимераналогичного диазоаминосочетания в синтезе полиазокрасителей.....	238
<i>Старовойтов А.В., Луцик В.И., Чурсанов Ю.В.</i> Влияние образования смешаннолигандных тиомочевино–тиосульфатных комплексов золота на потенциал золотого электрода и кинетику его окислительного растворения....	240
<i>Степанова А.М., Леднев С.Н.</i> Комплексообразование в реакциях ингибированного окисления непредельных соединений	242

<i>Степачёва А.А., Рудь Д.В., Дмитриева А.А., Щипанская Е.О., Сульман М.Г.</i> Модифицированные полимеры как носители для катализаторов деоксигенирования	244
<i>Степачёва А.А., Якубенко К.В., Дроздова Д.И., Монжаренко М.А., Гавриленко А.В., Сульман М.Г.</i> Пути превращения дибензотиофена в сверхкритических условиях	246
<i>Тимофеева Е.В., Русакова Н.П., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В.</i> Квантовохимическое сравнение монозамещенных бензола.....	248
<i>Тихонов Б.Б., Стадольникова П.Ю., Сидоров А.И.</i> Кинетические закономерности деятельности биферментных систем на основе оксидоредуктаз	250
<i>Тихонов И.В., Москаленко И.В., Бородин Л.И.</i> Кинетика ингибированного нитроксильными радикалами окисления тетрагидрофурана в водном растворе	252
<i>Третьяков С.А., Каплунов И.А., Иванов А.М., Молчанов С.В., Степанов В.С.</i> Гидродинамические критерии подобия при выращивании монокристаллов парателлурита	254
<i>Туровская М.К., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.</i> Влияние структуры пав и состава среды на реакционную способность гипобромит-иона в процессах расщепления ФОС	256
<i>Туровский Н.А., Туровская М.К., Башкова М.В.</i> Молекулярное моделирование реакции гомолиза трет-бутилпероксиэфиров карбоновых кислот.....	258
<i>Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Емельяненко В.Н.</i> Физико-химические свойства ибупрофена	259
<i>Тюрина Т.Г., Крюк Т.В., Кудрявцева Т.А., Семенова Р.Г., Романенко Н.А.</i> Изучение реакции амидирования янтарного ангидрида 2-аминотиазолом.....	261
<i>Удовский А.Л., Васильев Д.А.</i> Применение новой методики квантово- механических расчетов энергии образования π и фазы переменного состава в системе Fe – Mo.....	262
<i>Удовский А.Л.</i> Аналитико-интерполяционный метод описания концентрационной зависимости энтальпии смешения оцк фазы с использованием квантово-механических расчетов суперячеек в системах Fe – (Cr, V, Mo).....	264
<i>Удовский А.Л., Кунавцев М.В.</i> Применение суперячеек для квантово- механических расчетов энтальпии смешения ОЦК-фазы системы Fe-V для основного состояния.....	266

<i>Ухов С.А., Семенов С.А.</i> обратная задача химической термодинамики и принципы верификации термодинамических данных.....	268
<i>Учайкин В.В.</i> Убедительная демонстрация возникновения равновесного состояния замкнутой системы из неравновесного на простейшем механическом примере.....	270
<i>Учайкин В.В., Сибатов Р.Т.</i> О распространении теплового импульса в гиперболической теории теплопереноса	272
<i>Учайкин В.В., Кожемякина Е.В.</i> Об особенностях спектра излучения, обусловленных неэкспоненциальным характером свободных пробегов	274
<i>Федоров Д.Г., Желаннов А.В., Селезнев Б.И.</i> Формирование межприборной изоляции в GaN/AlGaN НЕМТ структурах методами плазмохимического травления и ионной имплантации.....	275
<i>Филин С.А., Рогалин В.Е., Каплунов И.А.</i> Создание моющих композиций в аэрозольном исполнении для защитны высокоточных металлических зеркал от воздействия неблагоприятных климатических факторов.....	277
<i>Фоломеева А.С., Зубков В.В.</i> Термодинамика простых флюидов в эргодическом приближении Вейля	279
<i>Фролова С.А, Шляпов Р.М.</i> Влияние перегрева на переохлаждение при кристаллизации эвтектики GA-14,2 моль.%in	280
<i>Хасанова Р.И., Хасанов И.И.</i> Приведение кинетического (дифференциального) уравнения к безразмерному виду	283
<i>Хасанов И.И., Хасанова Р.И.</i> О неправильном использовании операторов lg и $-lg$ при рассмотрении водородного и гидроксидного показателей.....	286
<i>Хасанов И.И., Хасанова Р.И.</i> Закон (константы) химического равновесия	288
<i>Хасанова Р.И., Хасанов И.И.</i> Термодинамический анализ окисления 2-метил-1,4-нафтохинона в колебательном режиме	290
<i>Хилько С.Л., Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Невечеря О.И.</i> Механохимическое этоксилирование бензойной кислоты и ее хлорпроизводных.....	292
<i>Хилько С.Л., Рогатко М.И., Шелест В.С.</i> Тензиометрические характеристики солей этоксилированных гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ	294
<i>Хилько С.Л., Таперко Г.В., Рогатко М.И.</i> Взаимодействие модифицированных гуматов натрия с солями никеля и меди.....	296

<i>Хилько С.Л., Котенко А.А., Рогатко М.И.</i> Особенности взаимодействия дикатионных имидазолиевых пав с солями гуминовых кислот	298
<i>Хлопкин А.Е., Большакова Н.Н., Иванова А.И., Дружинина Н.Ю.</i> Процессы переключения калий- и натрийсодержащих кристаллов триглицинсульфата ...	299
<i>Николаева Е.В., Чачков Д.В., Шамов А.Г., Храпковский Г.М.</i> Теоретическое исследование механизма первичного акта газофазной термодеструкции изомерных мононитроанилинов.....	301
<i>Христов А.В., Червинский Д.А., Шелест В.В.</i> Комплексный ангармонизм в термодинамике устойчивости фазового состояния.....	303
<i>Червинский Д.А., Шелест В.В.</i> Некоторые особенности применения внешних дифференциальных форм в термодинамике	305
<i>Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.</i> Изучение электронного строения радикалов Н-гептанола в рамках QТАИМ.....	307
<i>Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.</i> Электронное строение и энтальпия образования сложных сопряженных радикалов	309
<i>Шарапова М.Д., Никошвили Л.Ж.</i> Гидрирование нитрогруппы на примере нитробензола с использованием палладиевого полимерного катализатора.....	311
<i>Шевкопляс В.Н., Дорошкевич Н.В.</i> Биокоагуляция/осаждение гуматов калия экзобелками микромицетов	312
<i>Дорошкевич Н.В., Шевкопляс В.Н.</i> Влияние добавок солей тяжелых металлов на физиологическую активность макромицетов	314
<i>Шевчук Н.О., Тюрина Т.Г., Кобзев С.П.</i> Изучение взаимодействия хлорамфеникола с сополимером малеинового ангидрида и поливинилпиридинами	316
<i>Шеретов Ю.В.</i> О трех классах точных решений квазигидродинамической системы	318
<i>Шкерина К.Н., Никошвили Л.Ж.</i> Влияние природы заместителя на реакционную способность арилгалогенидов в процессе Pd-катализируемого кросс-сочетания Сузуки	320
<i>Щебетовская Н.В., Шиптенко А.С.</i> Взаимосвязь относительных пересыщений и физических переохлаждений для раствора 45% нафталина + 55% бензола ...	322
<i>Щенухина А.С., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.</i> Распределение электронной плотности в конформерах метилового красного	323
<i>Яшкин К.Ю., Зубков В. В.</i> Классический метод функционала плотности в эргодическом приближении Вейля	325

КИНЕТИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМАХ «Ni (II), Co (II) – ЭЧТ»

Абрамова Н.С., Стрижов Н.К.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия
abramova.natalya.kubstu@mail.ru

Полярнографическим методом анализа на ртутном капающем электроде была изучена кинетика поверхностных реакций образования каталитически активных комплексов никеля (II) и кобальта (II) в присутствии эриохрома чёрного Т. Количественная оценка поверхностной природы электрокаталитических реакций, позволяющая получить данные о природе реагирующих частиц по стехиометрии объёмных и поверхностных реакций комплексообразования, была проведена на основании кинетического уравнения (1):

$$Y = \frac{I_t^k \cdot (1 + \beta_1 \cdot [L]_s)}{(I_t^d - I_t^k) [L]_s} = a \cdot \beta_1 + b \cdot \beta_1 \cdot [L]_s = a' + b \cdot \beta_1 \cdot [L]_s, \quad (1)$$

где
$$a = 0,886 \cdot \left(\frac{t_1}{D}\right)^{1/2} \cdot k_1 \cdot \frac{K_r \cdot f_L}{\beta_1} \cdot \exp\left(-\frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_1\right), \quad (2)$$

$$b = 0,886 \cdot \left(\frac{t_1}{D}\right)^{1/2} \cdot k_2 \cdot K_r \cdot f_L \cdot \exp\left(-\frac{z_1 \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_1\right). \quad (3)$$

Кинетические параметры a' и b параллельных поверхностных реакций комплексообразования в системах «Ni (II) – ЭЧТ» и «Co (II) – ЭЧТ», приведенные в таблице, были найдены, анализируя линейные зависимости функции предельного каталитического тока Y от равновесной концентрации лиганда-катализатора $[L]_s$.

Таблица

C _{NaClO₄} , моль/дм ³	Система			
	Ni (II) – ЭЧТ: C _{Ni(II)} = 5,0 · 10 ⁻⁴ моль/дм ³		Co (II) – ЭЧТ: C _{Co(II)} = 1,0 · 10 ⁻⁴ моль/дм ³	
	a' · 10 ³ , дм ³ /моль	b · 10 ⁹ , дм ³ /моль	a' · 10 ⁴ , дм ³ /моль	b · 10 ¹⁰ , дм ³ /моль
0,05	23,5	0,95	30,0	10,0
0,1	14,5	1,00	17,0	6,0
0,2	9,0	1,00	11,0	4,0
0,5	5,0	1,00	5,0	1,0
1,0	2,7	0,80	3,0	0,7

Зависимость кинетического параметра a' в системах «Ni (II) – ЭЧТ» и «Co (II) – ЭЧТ» от строения двойного электрического слоя (ψ_1 – эффект) согласуется с теорией поверхностных токов при катализе адсорбированным лигандом (рисунок 1). Зависимость $\lg a'$ от ψ_1 –

потенциала соответствует суммарному заряду реагирующих частиц в каталитически активном комплексе +1 ($z = z_L + z_M = +1$).

Логарифм кинетического параметра b в системе «Ni (II) – ЭЧТ» практически не зависит от величины ψ_1 – потенциала, т. е. заряд равен 0 ($z_1 = z_L + z_{ML} = 0$). В системе «Co (II) – ЭЧТ» наклон зависимости $\lg b$ от ψ_1 – потенциала соответствует суммарному заряду реагирующих частиц в каталитически активном комплексе +1 ($z_1 = z_L + z_{ML} = +1$).

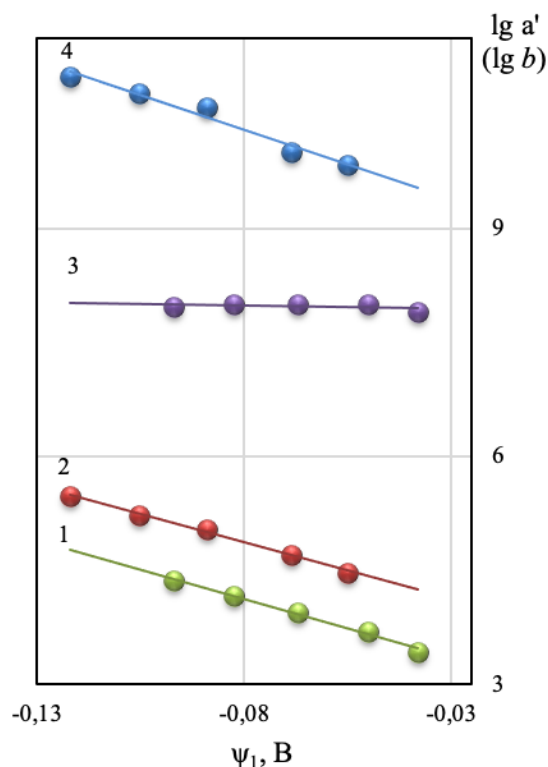


Рисунок 1. Зависимость кинетических параметров $\lg a'$ и $\lg b$ от ψ_1 – потенциала на фоне раствора NaClO_4 ($0,05 - 1$ моль/дм³) при $\text{pH} = 6,8$ (боратный буфер) для систем «Ni(II) – ЭЧТ»: $\lg a'$ (1), $\lg b$ (3),

$C_{\text{Ni(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $E = -0,9$ В; «Co(II) – ЭЧТ»: $\lg a'$ (2), $\lg b$ (4),
 $C_{\text{Co(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $E = -1,25$ В. Прямые проведены с теоретическим наклоном 17 и 0 В^{-1} соответственно

Полученные в работе данные спектрофотометрического анализа и данные о константе диссоциации лиганда указывают на участие в электрохимическом процессе лиганда с зарядом $z_L = -1$, что также подтверждает установленную в данных условиях стехиометрию поверхностных реакций комплексообразования для систем «Ni (II) – ЭЧТ» и «Co (II) – ЭЧТ».

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛООКСИДОВ $ZnO-SnO_2-SiO_2$ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ ПРИ СОЗДАНИИ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР

Абрашова Е.В., Мараева Е.В., Пермяков Н.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
katabr@mail.ru*

Металлооксидные тонкие пленки в современной микро- и наноэлектронике являются основой для довольно разнообразного и широкого спектра функциональных устройств, таких как современные солнечные элементы, сенсорные устройства, защитные, экранирующие покрытия и многие другие. Большой интерес представляют сложные многокомпонентные системы на основе оксидов различных элементов, а также гибридные структуры на их основе [1-3].

Целью работы было исследование свойств пористой матрицы на основе системы оксидов $ZnO - SnO_2 - SiO_2$ с целью возможности модифицирования ее добавками на основе фуллерена C_{60} , с перспективой дальнейшего исследования гибридных структур на основе пористых матриц.

Синтез пористых матриц на основе металлооксидных материалов проводился методом золь-гель-технологии. Для исключения реакции обмена ионами при смешивании прекурсоров в качестве источников металлооксидов были выбраны соли с одинаковыми кислотными остатками. В процессе синтеза использовались следующие прекурсоры: соли цинка и олова ($ZnCl_2$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$), тетраэтоксисилан (ТЭОС). В качестве растворителя был выбран бутанол-1. На этапе приготовления растворов-золей в некоторые серии образцов была добавлена модифицирующая добавка, содержащая раствор фуллеренолов $C_{60}(OH)_{24}$. Все исходные реактивы имели класс чистоты не ниже хч. В качестве гелеобразующего вещества и источника диоксида кремния использовался тетраэтоксисилан (ТЭОС). Полученные растворы наносились на стеклянные подложки методом центрифугирования. В результате были получены визуально прозрачные пленки толщиной порядка 100 нм.

Исследование морфологии поверхности пористых матриц-носителей осуществлялось методами сканирующей зондовой микроскопии при помощи атомно-силового микроскопа Ntegra Therma, NT-MDT. Оценка пористости, среднего размера пор и распределения пор по размерам проводилась при помощи метода тепловой десорбции инертных газов, (Сорби MS).

В результате исследований было обнаружено, что для материалов с большей концентрацией ТЭОС в исходном растворе характерно наличие более развитой системы пор, а также большее значение удельной

поверхности. При исследовании этих материалов также было зафиксировано наличие микропор радиусом менее 2 нм. При уменьшении доли ТЭОС относительно воды ветви полимера Si-O-Si становятся менее плотными, менее развитыми, что обуславливает относительно низкое значение удельной поверхности. Если при большой концентрации ТЭОС кислородные «мостики» образуют плотную трехмерную сетку, то при уменьшении доли ТЭОС возрастает процент протяженных цепей Si-O-Si. При больших концентрациях ТЭОС это дает увеличение площади поверхности за счет формирования мезопор разного уровня и постепенного увеличения их доли относительно нерегистрируемых (или изначально заполненных растворителем) микропор.

При этом энергетический расчет энергии замещения атома Zn или атома Sn на атом Si, произведенный с помощью программы Quantum-ESPRESSO [4], показал, что при допировании ZnSnO₃ оксидом кремния энергетически более выгодным является размещение Si в позиции Sn, который также образует «кислородные мостики».

При расчете фрактальной размерности путем анализа АСМ-изображений с использованием программы Gwiddion значения фрактальной размерности составили 2.54 для материала, полученного из исходного раствора-золя с меньшей концентрацией тетроэтоксисилана и 2.82 для материала, полученного из раствора-золя с большей концентрацией ТЭОС.

Работа проведена при поддержке Проекта РФФИ № 19-32-00712.

Литература

1. Захаров А.Ю., Бичурин М.И. Обобщенная решеточная модель многокомпонентных систем частиц с внутренними степенями свободы. Вестник Новгородского государственного университета. 2009. № 50. С. 11-13.
2. Abrashova E.V., Kononova I.E., Moshnikov V.A. Metal oxide SnO₂ – ZnO – SiO₂ films prepared by sol-gel. In Nanoscale-Arranged Systems for Nanotechnology. 2015. Pp. 39-45.
3. Мараева Е.В., Абрашова Е.В., Мошников В.А. Разработка компьютерной программы для моделирования процессов адсорбции газов в пористых системах и исследование их электрофизических характеристик // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики. Материалы 15-ой конференции, 18-20 ноября. Санкт-Петербург. 2019.
4. Абрашова Е.В, Арсентьев М.Ю. Расчет энергии образования дефектов замещения атомов Zn и Sn на атом Si в решетке типа перовскит ZnSnO₃ // Химическая термодинамика и кинетика. Сб. материалов Седьмой Международной научной конференции, 29 мая-2июня. Великий Новгород. 2017. С. 3-4.

СИНТЕЗ ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИОКСИДА РУТЕНИЯ, НАНЕСЕННОГО НА ЦЕОЛИТЫ

Абусуек Д.А., Никошвили Л.Ж.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
abusuek@rambler.ru

Лигноцеллюлозная биомасса может быть преобразована в широкий спектр ценных химических соединений, к которым относится леволиновая кислота (ЛК). Каталитическое гидрирование ЛК позволяет трансформировать ее в компонент жидких топлив и перспективный «зеленый» растворитель – гамма-валеролактон (ГВЛ).

В рамках данной работы методом пропитки по влагоемкости были синтезированы катализаторы на основе цеолитов (3%Ru/HZSM-5 и 3%Ru/HMordenite), содержащие RuO_2 в качестве активной фазы. Данные катализаторы были протестированы в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ в предварительно определенных оптимальных условиях (100°C , парциальное давление водорода 1 МПа, скорость перемешивания 1000 об./мин) в стальном реакторе ParrSeries 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа в водной среде.

Была исследована стабильность синтезированных катализаторов. В случае 3%Ru/HZSM-5 в первом цикле была достигнута конверсия ЛК 98% за 60 мин реакции (см. рисунок). При повторном использовании конверсия ЛК, достигаемая за время реакции 120 мин, снизилась до 67%. Катализатор 3%Ru/HMordenite позволил достичь 72% конверсии ЛК в первом цикле и 54% во втором. Было показано, что наблюдаемое снижение каталитической активности обусловлено изменением структуры композитной системы и потерей каталитически активной фазы.

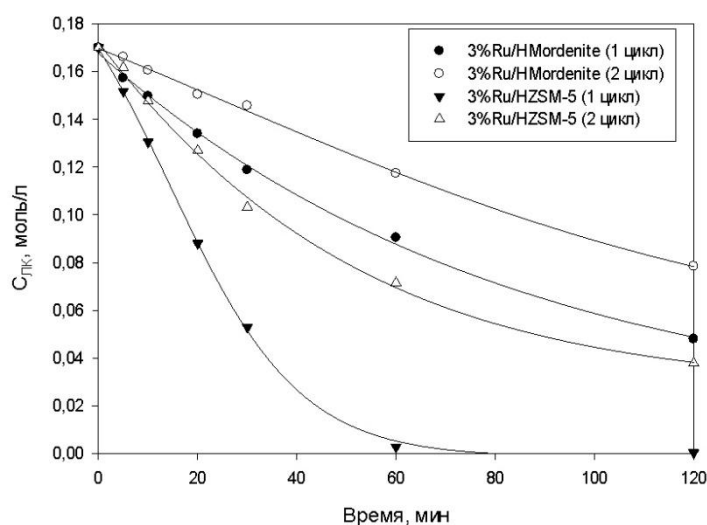


Рисунок. Сравнение стабильности катализаторов на основе цеолитов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-58-80008).

ДИНАМИКА НАПЫЛЕНИЯ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ЗАКИСИ СВИНЦА (Pb₂O) НА ПОВЕРХНОСТЬ СТЕКЛА СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Акулич В.А., Лапцевич Н.А., Патапович М.П.

*Белорусская государственная академия связи, Минск, Беларусь
mpetpat@mail.ru*

Закись свинца (Pb₂O) представляет собой неорганическое соединение свинца и кислорода. Внешне это выглядит как черные кристаллы, аморфные или кубические, которые не растворяются в воде. Как и другие неорганические соединения свинца, Pb₂O крайне токсична.

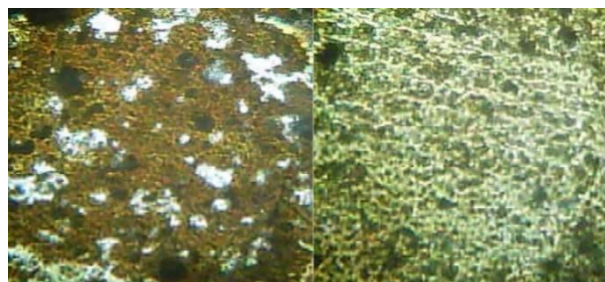
Тонкие слои такого оксида могут быть созданы с помощью как физических, так и химических методов. Чтобы изменить его характеристики, необходимо модифицировать свойства его поверхности путем энергетических воздействий, легирования или модификации процесса изготовления.

Техника импульсного лазерного напыления является одним из основных инструментов современных нанотехнологий, так как с ее помощью можно усовершенствовать ряд устройств квантовой электроники.

Достоинствами импульсного лазерного напыления как метода получения кластеров являются: универсальность по отношению к материалу, возможность исключить наличие посторонних примесей, гибкость метода, контроль в процессе роста пленочных структур.

Для создания оптимальных условий при проведении такого рода исследований можно эффективно использовать лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника возбуждения плазмы он включает в себя в двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемым временным интервалом между импульсами. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж, на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов составляет 15 нс. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм.

Для иллюстрации процесса напыления на поверхность стекла частиц оксида свинца был исследован результат воздействия серии лазерных импульсов на мишень, расположенную под углом 45 градусов к падающему излучению. В качестве примера, на рисунке 1 приведены изображения поверхности стекла с нанесенными пленками после ее механической очистки пластмассовым лезвием. Напыление проводилось при различной энергии накачки лазера: 20 и 25 Дж. Для демонстрации особенностей полученных пленок использовался микроинтерферометр Линника МИИ-4, дающий увеличение в 300 раз.



20 Дж

25 Дж

Рисунок 1. Изображение механически очищенной поверхности стекла после напыления оксида свинца сдвоенными лазерными импульсами при различной энергии накачки

Внешний вид напыленной лазерным излучением поверхности отражает тот факт, что данная первичная пленка образована одновалентным оксидом свинца типа Pb_2O .

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы при воздействии двух последовательных импульсов показали возможность развития методов получения нанокластеров металлов малых размеров. В зависимости от состава соединений данным способом возможно получение различных нанопорошков и нанопленок (чистых оксидов металлов и композиционных составов).

РАЗРАБОТКА УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ПОСОБИЯ «ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ» ДЛЯ КУРСОВОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Александрова О.А., Мараева Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
oaaleksandrova@gmail.com*

В настоящее время процесс обучения все больше предполагает применение инновационных технологий, развивающих навыки командной работы, работы в группе и межличностной коммуникации. При этом важно развивать интерактивные формы обучения, реализуемые в виде семинаров в диалоговом режиме и групповых дискуссий в студенческой группе при обсуждении представляемых курсовых работ в сочетании с внеаудиторной самостоятельной работой студентов.

В дисциплине «Технология материалов микросистемной техники» [1] рассматриваются физико-химические процессы, лежащие в основе технологии получения материалов. Важное место занимают физико-химические процессы легирования монокристаллов с равномерным распределением легирующих примесей. Дисциплина включает также специальные разделы, рассматривающие свойства наноматериалов, аморфных микро– и наносистем, пористых материалов.

В пособии приводится краткое описание основных методов выращивания монокристаллов, подробно рассматриваются схемы установок основных технологических процессов, приводятся примеры расчетов легирования кристаллов. Особое внимание уделяется методу Чохральского, методу зонной плавки, методам получения однородно легированных кристаллов при подпитке из жидкой фазы. Показано, как осуществлять выбор условий выращивания в каждом из рассматриваемых технологических процессов, учитывать геометрические размеры установки, проводить расчет легирования кристалла с учетом испаряющейся примеси.

Отдельное внимание в учебном пособии уделено термодинамике растворов и описанию равновесного коэффициента распределения примеси. Данный раздел является исключительно важным для понимания основных процессов, протекающих при малых скоростях направленной кристаллизации, и облегчает знакомство студентов с понятием эффективного коэффициента распределения, имеющего место в реальных технологических процессах.

Литература

1. Александрова О.А., Мараева Е.В. Технология материалов микросистемной техники: учеб.-метод. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2020. 86 с.

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ ОДНО-, ДВУХ- И ТРЕХЗАРЯДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ

*Андрианова Я.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.
Тверской государственной университет, Тверь, Россия
nuri-chan-87@mail.ru*

Структурирование в молекулярных растворах с низким содержанием растворенных веществ – явление редкое и недостаточно изученное. Супрамолекулярный гидрогель на основе низкоконцентрированного водного раствора L-цистеина и нитрата серебра (~0,01%), так называемый цистеин-серебряный раствор (ЦСР), представляет уникальную модельную систему для изучения процессов самоорганизации. Введение в «созревший» ЦСР, то есть в раствор, в котором в результате самосборки образуются супрамолекулярные цепи из молекул меркаптида серебра (МС), электролита (соли металла) запускает дальнейший процесс формирования супрамолекулярного ансамбля и образование пространственной геле-сетки [1]. Было обнаружено [2], что хлориды металлов являются инициаторами процесса гелеобразования в ЦСР. Целью настоящей работы являлось комплексное кинетическое изучение процессов самоорганизации в ЦСР под воздействием хлоридов металлов.

Гидрогели получали на основе ЦСР при соотношении L-цистеин/AgNO₃ 1,00/1,27 и концентрации дисперсной фазы 0,03 М путем введения в созревший раствор хлоридов металлов (Na⁺, Cu⁺², Al⁺³) с концентрацией 0,02 М. Прочностные свойства гидрогелей оценивали по пятибалльной шкале [1]. Электропроводность гидрогелей и ЦСР определяли на кондуктометре «Seven Go PRO SG7» фирмы «Metler Toledo». Динамическую вязкость гидрогелей измеряли на вибрационном лепестковом вискозиметре SV-10 фирмы A&D Company. Изучение процесса самоорганизации в ЦСР на молекулярном уровне, а также оценку дзета-потенциала на образующихся агрегатах, осуществляли методом динамического светорассеяния (ДСР) на приборе Zetasizer Nano фирмы «Malvern». Кинетику созревания ЦСР и формирования на его основе геля проводили на УФ-спектрометре фирмы «Evolution Array».

Установлено, что при добавлении в ЦСР электролита образуется тиксотропный гидрогель. Исследование прочностных свойств гидрогелей показало, что наивысшая прочность геля в 5 баллов достигается при концентрации NaCl – $8,5 \cdot 10^{-5}$, CuCl₂ – $9,4 \cdot 10^{-5}$ и AlCl₃ – $8,3 \cdot 10^{-5}$ М. Прочностные характеристики гидрогеля в 5 баллов для AlCl₃ сохраняются в течение 3 дней, NaCl – 1 нед. и CuCl₂ – 1 мес. Методом вибрационной вискозиметрии установлено количественное соответствие между прочностными и реологическими свойствами системы. Оказалось, что значения вязкости гидрогеля существенно зависят от заряда вводимого в

раствор электролита. Так, при введении в ЦСР электролитов одинаковой концентрации ($7,97 \cdot 10^{-5}$ М) для NaCl вязкость через 60 мин составляла 8,5; CuCl₂– 9,5 и AlCl₃– 7,0 мПа·с, по сравнению с вязкостью 4,5 мПа·с – для созревшего ЦСР. Возрастание вязкости гидрогеля при введении электролита можно объяснить формированием пространственной супрамолекулярной сетки в ЦСР [1], а различие в прочностных и реологических свойствах гелей – разной силой комплексообразования вводимых хлоридов металлов. В результате измерений дзета-потенциала для гелей с концентрацией электролитов $7,97 \cdot 10^{-5}$ М установлено, что это значение в случае NaCl составляет +40, AlCl₃=+48 и CuCl₂=+54 мВ. Электропроводность для геля с CuCl₂, наоборот, имела наименьшее значение ($\chi(\text{NaCl})=939,34$, $\chi(\text{CuCl}_2)=639,31$ и $\chi(\text{AlCl}_3)=875,54$ $\mu\text{См/см}$). Уменьшение электропроводности гелей по сравнению с ЦСР напрямую зависело от значений их прочности и вязкости. Это может быть обусловлено встраиванием катиона металла в структуру геля-сетки. Анализ влияния электролита на размер частиц в момент гелеобразования методом ДСР показал, что кластеры из супрамолекулярных цепей МС созревшего ЦСР имеют характерный размер ≤ 100 нм, а при добавлении электролита происходит рост размеров кластеров: NaCl~150, CuCl₂~1300, AlCl₃~650 нм. Методом УФ спектроскопии было показано [1], что для ЦСР характерно образование полос поглощения при 310 и 390 нм, отвечающих супрамолекулярным цепям из молекул МС. Однако, при введении исследуемых хлоридов металлов происходило уменьшение интенсивности данных полос и образование новой полосы (350 нм), что обусловлено разрушением супрамолекулярных цепей в ЦСР и координированием катионов металлов с молекулами МС (наибольшее смещение характерно гелю с CuCl₂, что, вероятно, обусловлено его силой комплексообразования по сравнению с NaCl и AlCl₃). Таким образом, в работе показано, что введение хлоридов металлов в ЦСР ведет к разрушению

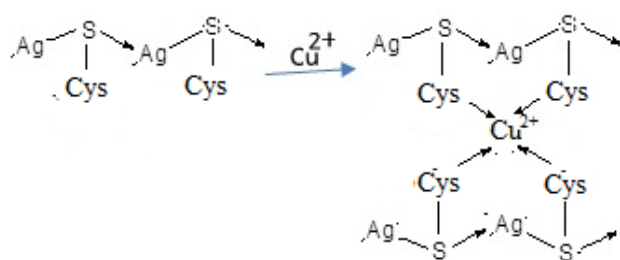


Рисунок. Схема взаимодействия Cu²⁺ с МС

супрамолекулярных цепей и формированию пространственной геля-сетки за счет координации молекул МС относительно катионов металлов (рисунок), предложена схема взаимодействия. Заряд катиона металла существенно влияет на процессы самоорганизации и гелеобразования в ЦСР.

Литература

1. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: Твер. гос. ун-т. 2011. 272 с.
2. Андрианова Я.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестн. Твер. гос. ун-та. Серия: Химия. 2014. № 4. С. 96–103.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ ИЗ НИТРОПЕНТАНОВ

*Аристов И.В., Егоров Д.Л., Николаева Е.В., Храпковский Г.М.
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия
aristov@kstu.ru*

Реакция элиминирования азотистой кислоты является одним из основных механизмов термического распада нитроалканов, которая хорошо изучена экспериментально и теоретически [1-4]. Вместе с тем, имеющиеся результаты не позволяют рассмотреть некоторые особенности влияния молекулярной структуры на изменение в ряду барьеров этой реакции. В нашей работе с использованием современных квантово-химических методов определена структура переходного состояния и рассчитаны аррениусовские параметры реакции элиминирования азотистой кислоты из нитропентанов.

Расчеты проводились с использованием различных квантово-химических методов. Ограниченный объем позволяет привести только часть полученных результатов.

По данным расчета в переходном состоянии (ПС) наиболее значительно удлиняются связи C–N, а также C–H и N–O с участвующими в реакции атомами водорода и кислорода. Наблюдаемые изменения длин этих связей в ряду незначительны.

Сведения об энтальпиях образования исходных соединений и переходных состояний изученных реакций представлены в таблице 1.

Таблица 1. Энтальпии образования нитропентанов и переходных состояний реакции элиминирования из них HONO (ккал/моль)

Соединение	Исходные молекулы			Переходные состояния		
	B3LYP/ 6-31G(d,p)	wB97XD/ 6-31G(d,p)	G4	B3LYP/ 6-31G(d,p)	wB97XD/ 6-31G(d,p)	G4
1-нитропентан	-41.71	-51.9	-40.6	1.22	-4.38	7
2-нитропентан	-44.42	-56	-44.87	-3.57	-9.33	2.18
3-нитропентан	-44.52	-55.92	-45.54	-4.34	-9.88	2.02
2-метил-1-нитробутан	-41.33	-52.68	-42.3	1.25	-5.15	5.72
2-метил-2-нитробутан	-45.41	-57.74	-47.92	-8.05	-14.69	-3.8
2-метил-3-нитробутан	-43.95	-56.01	-46.12	-3.39	-9.6	1.26
3-метил-1-нитробутан	-41.33	-52.98	-41.57	0.52	-5.78	4.88

Наибольшие значения энтальпии образования наблюдаются для соединений, в которых нитрогруппа присоединена к первичному атому углерода. В соединениях, в которых нитрогруппа присоединена к вторичному атому углерода, отмечается заметное снижение величины энтальпии образования. Минимальная величина наблюдается в молекулах, в которых нитрогруппа присоединена к третичному атому углерода.

Отметим, что аналогичные закономерности наблюдаются и для других изученных ранее нитроалканов C₁-C₄.

В таблице 2. представлены энтальпии и энтропии активации реакции элиминирования HONO из нитропентанов. Энтальпии активации в ряду изученных соединений изменяются незначительно, на 3.5-4.5 ккал/моль, что качественно согласуется с экспериментальными данными, по которым это изменение составляет 3.2 ккал/моль [3].

Таблица 2. Энтальпии и энтропии активации реакции элиминирования HONO из нитропентанов

Соединение	Энтальпии активации (ккал/моль)			Энтропии активации (кал/(моль·К))		
	B3LYP/ 6-31G(d,p)	wB97XD/ 6-31G(d,p)	G4	B3LYP/ 6-31G(d,p)	wB97XD/ 6-31G(d,p)	G4
1-нитропентан	42.93	47.52	47.6	-1.11	-0.60	-1.31
2-нитропентан	40.85	46.67	47.05	-0.80	3.70	-1.47
3-нитропентан	40.18	46.04	47.56	-2.66	-4.84	-2.76
2-метил-1-нитробутан	42.58	47.53	48.02	-1.75	-1.76	-1.76
2-метил-2-нитробутан	37.36	43.05	44.12	1.03	-0.77	0.61
2-метил-3-нитробутан	40.56	46.41	47.38	1.19	0.92	0.96
3-метил-1-нитробутан	41.85	47.2	46.45	-2.82	2.52	-3.28

Метод G4 систематически завышает энтальпию активации на 3-4 ккал/моль, а метод B3LYP – занижает ее примерно на 1-1.5 ккал/моль. Сравнение с результатами для нитроалканов C₂-C₄ показывает, что уровень погрешности барьеров реакции для соединений C₂-C₅ сохраняется.

Для соединений, в которых нитрогруппа присоединена к первичному или вторичному атомам углерода, наблюдается отрицательное значение энтропии активации. Следовательно, для соответствующих процессов можно ожидать уменьшение предэкспоненциального множителя реакции по сравнению с величиной kT/h . Для соединений, в которых нитрогруппа присоединена к третичному атому углерода, расчет предсказывает увеличение энтропии активации. Эксперимент передает эти тенденции.

Литература

1. Храпковский Г.М., Марченко Г.Н., Шамов А.Г. Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений. Казань: ФЭН. 1997. 224 с.
2. Коваленко В.И., Марченко Г.Н., Храпковский Г.М., Шамов А.Г. Строение, синтез и термическое разложение нитратов целлюлозы. М.: КДУ. 2012. 396 с.
3. Лурье Б.А., Светлов Б.С. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 2. С. 165.
4. Khrapkovskii G.M., Shamsutdinov T.F., Chachkov D.V., Shamov A.G. // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 2004. Vol. 686 (1-3). Pp. 185-192.

ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ I. ПЕРВИЧНЫЕ АЛКИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

*Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л.
Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия
e.s.burtseva@mail.ru*

Радикальные соединения являются интермедиатами важных химических, технологических и биологических процессов, что обуславливает неослабевающий интерес к исследованию термодинамических свойств свободных радикалов. Использование экспериментальных методик для определения энергетических характеристик высокорекреационноспособных соединений становится затруднительным, а в ряде случаев – невозможным, что делает разработку высокоточных теоретических методов исследования термохимии свободных радикалов актуальной задачей современной физической органической химии.

Разрабатываемая авторская концепция определения термодинамических характеристик широкого ряда органических веществ основана на конструировании полного набора независимых гомодесмотических реакций (ГДР). ГДР – формальное термохимическое превращение, в котором сохраняются балансы: материальный, групповой, изогирический, атомарный и баланс по невалентным эффектам. Соблюдение всех балансов приводит к термонеutralности реакции. Авторская методология заключается в использовании при конструировании ГДР теоретико-графового подхода к описанию структур-участниц превращения. В настоящей работе мы применили наш метод к определению энтальпий образования (ЭО) свободных радикалов. Для анализа выбраны первичные углеводородные радикалы нормального строения (C_5-C_9).

Нетривиальной задачей для высокоточного расчета ЭО свободных радикалов является учет влияния неспаренного электрона радикальной частицы на соседние атомы углерода, что становится главным вопросом при определении вида графа структуры радикала. При корректном использовании гомодесмотического метода структура термохимической группы радикального центра должна учитывать дальное действие неспаренного электрона. Мы рассмотрели несколько вариантов конструирования ГДР, качество которых оценивали по величине вычисленных тепловых эффектов ($\Delta_r H^\circ$) ГДР: чем ближе к нулю, тем лучше. Расчеты с использованием молекулярных структур в качестве референсных соединений привело к неудовлетворительному результату. Сделан вывод, что использование молекул в качестве реперных структур в гомодесмотических реакциях для радикальных соединений сопряжено с внесением энергетического дисбаланса, поскольку изменение ЭО в

гомологическом ряду алканов и алкильных радикалов неодинаково вследствие затухающего взаимодействия неспаренного электрона с соседними группами. Следовательно, в качестве сорреагентов ГДР целесообразнее использовать радикальные структуры. Конструирование ГДР с использованием в качестве реперного соединения этильного радикала также не привело к термонеutralности формальных реакций. Использование *n*-пропильного радикала в качестве наименьшего референсного соединения дает набор термонеutralных ГДР, $|\Delta_r H^\circ| < 1$ кДж/моль, что соответствует практически идеальной ГДР. Дальнейшее увеличение размера свободного радикала сравнения сохраняет термонеutralность сгенерированных ГДР, но сильно сокращает их количество в полном наборе. Таким образом, с использованием в качестве референсного соединения *n*-пропильного радикала сконструированы термонеutralные полные наборы ГДР для первичных *n*-алкильных радикалов $C_5 \div C_9$ и рассчитаны их стандартные энтальпии образования (кДж/моль): C_5H_{11} (56 ± 2), C_6H_{13} (34 ± 2), C_7H_{15} (12 ± 2), C_8H_{17} (10 ± 2) и C_9H_{19} (32 ± 2). Погрешность величин ЭО обусловлена, главным образом, экспериментальной ошибкой определения референсных структур (ЭО(C_3H_7) = 100 ± 2 кДж/моль [1]).

Разработанная концепция полного набора ГДР позволяет получать высокоточные значения энтальпий образования первичных радикалов нормального строения при использовании в качестве наименьшей референсной структуры *n*-пропильного радикала. Целесообразным также является адаптация методики для анализа радикальных соединений более сложного строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90194).

Литература

1. Tsang, W., Martinho Simoes, J.A., Greenberg, A., Liebman, J.F. eds. Heats of Formation of Organic Free Radicals by Kinetic Methods. Energetics of Organic Free Radicals, Blackie Academic and Professional, London. 1996. Pp. 22-58.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ФОТОПРИЕМНЫХ И ИЗЛУЧАЮЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

Безверхний В.П., Спивак Ю.М., Мошников В.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
vlad150897@yandex.ru, ymkaganeeva@yandex.ru, vamochnikov@mail.ru*

Халькогениды свинца представляют интерес для использования в различных областях науки и техники, особенно оптоэлектроники, термоэлектричества и сенсорики [1]. В последнее время в инфракрасной оптоэлектронике при создании оптоэлектронных пар для газовых сенсоров широкое распространение получили поликристаллические наноструктурированные материалы, прошедшие процессы сенсибилизации путем окисления в йодсодержащей среде.

В данной работе рассмотрены особенности получения излучающих и фотоприемных структур. Работа продолжает исследования, начатые в [2,3]. При этом основной акцент делается на разработку модельных представлений о влиянии йода, входящего в состав напыляемой шихты, а также влиянии температурно-временных параметров на формирование оксидных оболочек и образование центров излучения при наличии распада на начальном этапе формирования внутризеренного пространства. Кинетика процессов проникновения кислорода сквозь оболочку оксидного слоя с учетом состава оксида и более высоких диффузионных параметров выхода металлических компонентов на поверхность зерна моделировалась в рамках представлений эффекта Киркендалла. Усиление фотолюминесцентных свойств обеспечивалась варизонностью структуры, возникающей из-за распада ограниченных твердых растворов PbSe-CdSe и ретроградного характера растворимости CdSe. Результаты моделирования качественно согласуются с экспериментальными данными [1-3], приведенными на рисунке.

Из рисунка видно, что сформирована оксидная оболочка зерна и организовано пористое внутризеренное пространство, обеспечивающее эффективную фотолюминесценцию.

При моделировании фотоприемных наноструктурированных слоев методами химической термодинамики и кинетики рассчитывались изменения составов равновесных фаз (смена состава оксида на интерфейсе с полупроводником с выделением металлических преципитатов для обеспечения быстрого действия).

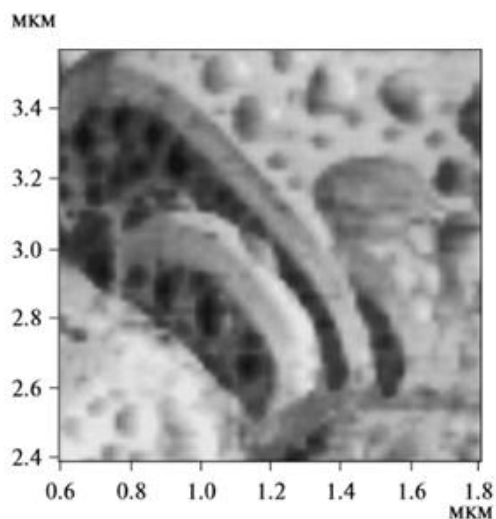


Рисунок. Изображение среза зерна $Pb_{1-x}Cd_xSe$ <I>, полученное методом атомно силовой микроскопии

Моделирование проведено в среде графического программирования LabVIEW 2016.

Литература

1. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение / под ред. В.А. Мошникова. СПб., ООО «Технолит»: изд-во Технолит. 2008. 240 с.
2. Мараева Е.В., Мошников В.А. // Вестник РГРТУ. 2018. № 64. С. 146-151.
3. Спивак Ю.М., Мошников В.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 1. С. 97-102.

РЕГРЕССИОННО-КЛАССИФИКАЦИОННЫЙ АЛГОРИТМ СКРИНИНГА АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ФЕНОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Белая Н.И.¹, Белый А.В.¹, Щербаков И.Н.², Тихонова Г.А.¹

¹ Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

² Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

nat.iv.belaya@gmail.com

Растительные фенолкарбонные кислоты (НООСArOH) относятся к одной из групп наиболее эффективных природных антиоксидантов (АО). Из-за широкой распространенности этих соединений в пищевой, фармацевтической и парфюмерной продукции на растительной основе, возникает необходимость в отработке модели оценки и прогнозирования их реакционной способности. Факторами, способствующими развитию прогностических методологий, являются как возможность «отсеивания» веществ с нежелательными свойствами на ранних этапах доклинических исследований, так и поиск новых антиоксидантов природного происхождения.

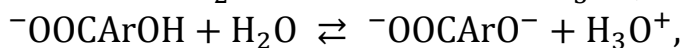
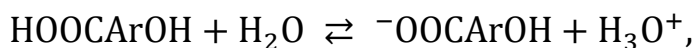
Цель работы – создать новую регрессионно-классификационную модель прогнозирования антирадикальной активности (АРА) гидроксibenзойных кислот на основе исследования кинетики их реакции с N– и O-центрированными радикалами в нейтральной среде и формирования системы двухфакторных регрессий «дескриптор – активность».

Объекты исследования – растительные моно-, ди-, и тригидроксibenзойные кислоты (20 соединений), антиоксидант сравнения – тролокс (Тх). На первом этапе отбора антиоксидантов АРА соединений исследовалась при взаимодействии с 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH[•]) методом фотоколориметрии (T = 293 K). Полученные результаты проверялись методом хемилюминесценции в реакции с 2-амидинопропан-2-пероксильными радикалами (APOO[•]), генерируемыми при термическом распаде 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорида (T = 323 K). Определение констант скоростей k (как параметра АРА) реакций фенолоксилов с указанными свободными радикалами (Rad[•]) проводилось в фосфатном буфере при физиологическом pH = 7,35.

Исследование кинетики и механизма реакции НООСArOH с N– и O-центрированными радикалами позволило сформировать кинетическую схему, позволяющую в нейтральной среде классифицировать фенолоксиловы на группы веществ с высокой, средней и низкой антирадикальной активностью.

Неэмпирический этап разработки прогностической модели был направлен на выбор молекулярных дескрипторов НООСArOH, связанных с лимитирующей стадией механизма реакции. В нейтральной среде с

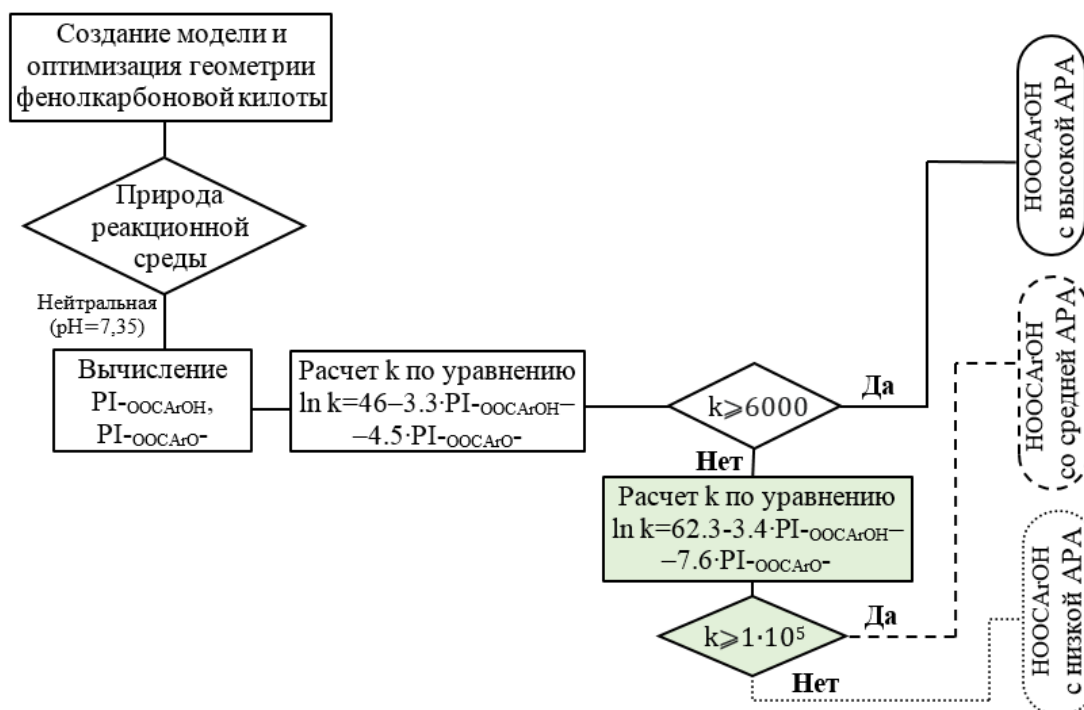
$pH = 7,35$, где в реакции с радикалами участвуют и карбоксилат-, и фенолят-ионы кислот



в качестве таких дескрипторов выступают потенциалы ионизации моно- и биионной форм кислот (PI_{HOOCArOH} , PI_{HOOCArO^-}), рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p) с использованием программного пакета Gaussian 09. Влияние растворителя (воды) учитывалось в рамках модели поляризуемого континуума (PCM).

Получена система статистически значимых линейных двухфакторных регрессий «дескриптор–активность», связанная с кинетической схемой реакций (1), (2), которая реализуется в заданной реакционной среде.

Рассмотрим принцип отбора антиоксидантов в рамках предложенной регрессионно-классификационной модели:



Вначале проводится неэмпирический расчет химической структуры фенолокислоты. Затем по вычисленному механизм-зависимому дескриптору с помощью уравнений регрессии прогнозируется константа скорости реакции с различными радикалами. На первом этапе оценки применяется уравнение для расчета константы скорости реакции HOOCArOH с DPPH^\bullet . Если прогнозируемая величина константы больше, чем у эталонного АО тролокса, то исследуемое соединение относится к группе веществ с высокой активностью, если меньше, то антирадикальные свойства оставшихся соединений проверяются с APOO^\bullet и по результатам сравнения с Тх фенолкарбоновые кислоты разбиваются еще на две группы – вещества со средней и низкой АРА.

АДЕКВАТНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БАЗИСА ФУНКЦИЙ МАТЬЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОРСИОННЫХ СПЕКТРОВ

Белов А.Н.¹, Туровцев В.В.^{1,2}, Орлов Ю.Д.¹

¹Тверской государственной университет, Тверь, Россия

²Тверской Государственный медицинский университет, Тверь, Россия

Belov.AN@tversu.ru

Одномерное внутреннее вращение фрагментов молекулы друг относительно друга описывается торсионным уравнением Шрёдингера

$$\left(-\frac{d}{d\varphi} F \frac{d}{d\varphi} + V(\varphi) \right) \Psi = E\Psi. \quad (1)$$

Традиционно, решение (1) представляют в виде набора гармоник или плоских волн. Такой базис не является единственно возможным; в [1] предлагается комплекснозначный базис, состоящий из функций Матье

$$U_0 = ce_0(q, \varphi), U_n = ce_n(q, \varphi) + i \cdot se_n(q, \varphi). \quad (2)$$

Базис функций Матье более гибкий по сравнению с традиционными моделями, каждая функция (2) включает настраиваемый параметр q . Техника интегрирования для вычисления элементов матрицы гамильтониана и сами элементы рассмотрены в [2].

Таблица 1(а). Энергия торсионных переходов в молекулах C₂H₅OH

Переход	Плоские волны [4], см ⁻¹	Эксп. [4], см ⁻¹	Базис функций Матье $q=1$, см ⁻¹	Базис функций Матье $q=3$, см ⁻¹	Базис функций Матье $q=5$, см ⁻¹
1←0 <i>trans</i>	203,6	203,6	193,6	193,6	193,6
1 ⁻ ←0 ⁺ <i>gauche</i>	243,1	243,1	245,1	245,1	245,1
1 ⁺ ←0 ⁻ <i>gauche</i>	195,8	195,8	197,1	197,1	197,1
0 ⁻ ←0 ⁺ <i>gauche</i>	3,227	3,227	3,694	3,694	3,694

Таблица 1(б). Энергия торсионных переходов в молекулах C₂H₅OD

Переход	Плоские волны [4], см ⁻¹	Эксп. [4], см ⁻¹	Базис функций Матье $q=1$, см ⁻¹	Базис функций Матье $q=3$, см ⁻¹	Базис функций Матье $q=5$, см ⁻¹
1←0 <i>trans</i>	169,3	169,3	164,1	164,1	164,1
1 ⁻ ←0 ⁺ <i>gauche</i>	174,9	175,1	178,7	178,7	178,7
1 ⁺ ←0 ⁻ <i>gauche</i>	162,8	162,6	164,5	164,5	164,5
0 ⁻ ←0 ⁺ <i>gauche</i>	0,655	0,570	1,866	1,866	1,866

В таблицах представлены энергии торсионных переходов в молекулах C₂H₅OH (таблица 1а) и C₂H₅OD (таблица 1б) в плоских волнах [4], по данным спектроскопии [4] и расчетов в базисе функций Матье при различных параметрах q

Указанный метод решения (1) был откалиброван на ряде тестовых расчетов [3]. Следующий этап проверки адекватности метода заключается в сравнении результатов расчета торсионных переходов в базисе плоских волн, в базисе функций Матье и экспериментальных волновых чисел на примере изотопических состояний молекулы этанола.

Данные спектроскопии, аппроксимация тригонометрическим рядом функций $F(\varphi)$ и $V(\varphi)$, результаты в базисе плоских волн взяты из [4]. В таблицах 1 и 2 проведено сравнение энергий переходов при вращении гидроксильной группы для изотопических состояний *ethanol-h* и *ethanol-d₁*. Видно, что результаты расчетов в базисе (2) достаточно близки к результатам численного решения в базисе плоских волн и экспериментальным данным. Вызывает вопросы лишь переход $0^- \leftarrow 0^+$ *gauche* для C_2H_5OD . Это расхождение необходимо рассмотреть и уточнить с учетом других источников, включая более свежие публикации, так как вызывает вопрос точность измерений в [4], составляющая для этого перехода тысячные доли cm^{-1} . Также необходимо отметить наличие вычислительной устойчивости при расчетах в базисе (2) для различных значений параметра q , что, конечно, положительно характеризует метод.

Литература

1. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Цирулев А.Н. Потенциал и матричные элементы гамильтониана внутреннего вращения в молекулах в базисе функций Матье // Оптика и Спектроскопия. 2015. Т. 119. № 2. С. 199-203.
2. Белов А.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Гамильтониан одномерного торсионного уравнения Шредингера в комплекснозначном базисе функций Матье // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. № 6. С. 7-12.
3. Белов А.Н., Захаров П.А., Орлов Ю.Д. Проверка адекватности модели вычисления торсионных состояний в базисе функций Матье // Химическая термодинамика и кинетика. Сб. материалов Седьмой Международной научной конференции, 29 мая-2июня. Великий Новгород. 2017. С. 36.
4. Durig J.R. and Larsen R.A. Torsional vibrations and barriers to internal rotation for ethanol and 2,2,2-trifluoroethanol // Journal of Molecular Structure. 1989. Vol. 238. Pp. 195-222.

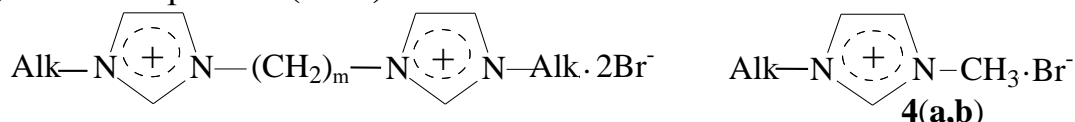
ОРГАНИЗОВАННЫЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИМЕРНЫХ КАТИОННЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ В РЕАКЦИЯХ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Разумова Н.Г.,
Гайдаш Т.С., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.*

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина
nrazum@ukr.net*

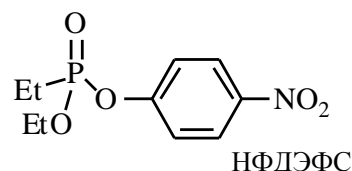
Особое место среди димерных ПАВ занимают детергенты GS (Gemini Surfactant), в полярную головную группу которых входят имидазолиевые фрагменты. Ввиду структурного сходства с имидазолиевыми ионными жидкостями этот класс амфифильных соединений имеет ряд особенностей и преимуществ по сравнению с ПАВ на основе тетраалкиламмония. С учётом того факта, что ионные жидкости являются экологически дружественными средами для проведения реакций, перспективно применение детергентов такого типа при создании систем для утилизации/детоксикации фосфорорганических соединений.

В настоящей работе изучен щелочной гидролиз 4-нитрофенилдиэтилтилфосфоната (НФДЭФС) в организованных микрогетерогенных системах на основе димерных катионных имидазолиевых ПАВ **1 (a-d)** – **3 (a-d)** и мономерных **4 (a – c)**.



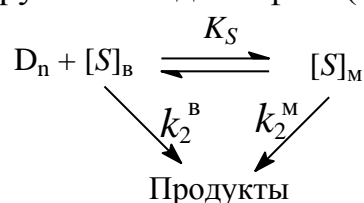
1(a-d) - m=2, **2(a-d)** - m=3, **3(a-d)** - m=4

Alk = **a**- C₁₆H₃₃; **b**- C₁₄H₂₉; **c**- C₁₂H₂₅; **d**- C₁₀H₂₁



Цель исследования – установление взаимосвязи «структура ПАВ – свойство – мицеллярные эффекты» в реакциях расщепления НФДЭФС.

Щелочной гидролиз НФДЭФС (S) в присутствии ПАВ протекает по двум параллельным маршрутам: в водной фазе (в) и мицеллярной (м):



В схеме [D]_n, моль/л – концентрация мицелляризованного ПАВ; K_S, л/моль – константа связывания субстрата; k₂^B и k₂^M, л/(моль·с) – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность OH⁻-иона в воде и мицеллах ПАВ. Варьирование структуры димерных ПАВ включало изменение длины алкильного «хвоста» и числа метиленовых звеньев в

мостиковой группировке. Увеличение длины алкильного «хвоста», независимо от протяженности мостика, сопровождается ростом значений $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$, т.е. $k_{\text{набл.}}$ для $\text{C}_{16}\text{H}_{33} > \text{C}_{14}\text{H}_{29} > \text{C}_{12}\text{H}_{25} > \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ (см. рисунок 1). Следовательно, чем длиннее алкильный «хвост», тем более значительными становятся гидрофобные взаимодействия, способствующие агрегации молекул GS, мицеллообразованию и солубилизации. Об этом же, свидетельствует и характер изменения ККМ (определены кинетическим методом): минимальные значения $\sim 10^{-6}$, моль/л для детергентов **1a** – **3a**, максимальные значения $\sim 10^{-3}$, моль/л для детергентов **1d** – **3d**. Влияние мостикового звена ПАВ в существенной мере связано с морфологией мицелл (рисунок 2). По-видимому, оптимальная форма реализуется для $m=4$, обеспечивающая максимальную реакционную способность гидроксид-аниона.

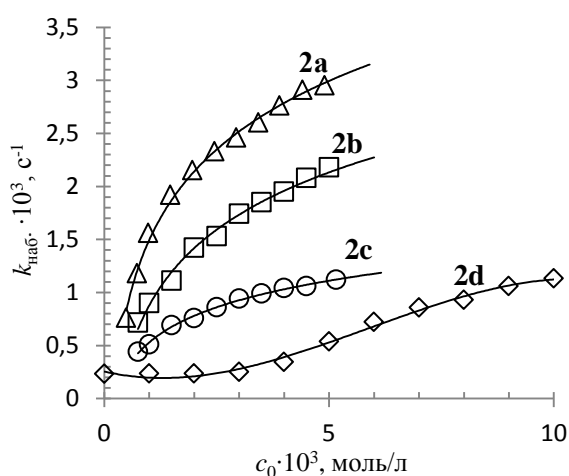


Рисунок 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости от концентрации ПАВ для щелочного гидролиза НФДЭФС; рН=11.0, вода, 25°C, GS **2 (a-d)**

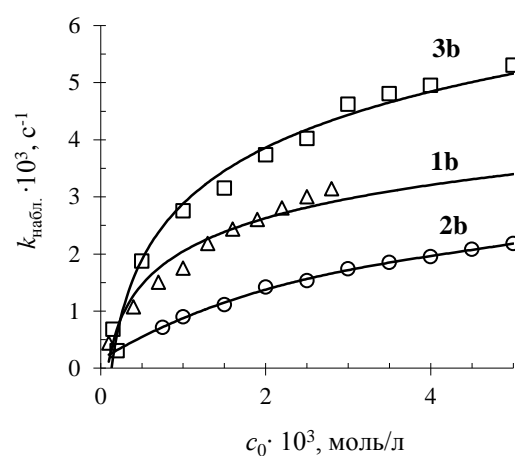


Рисунок 2. Зависимость наблюдаемых констант скорости от концентрации ПАВ для щелочного гидролиза НФДЭФС; рН=11.0, вода, 25°C, GS **1b – 3b**

Величина мицеллярных эффектов ПАВ охарактеризована отношением наблюдаемых скоростей щелочного гидролиза в присутствии ПАВ и в воде, и таковая не превышает 30 раз. Для всех изученных процессов определяющую роль в мицеллярном «катализе» играет эффективная солубилизация реагентов в мицеллярной псевдофазе. Несомненным преимуществом GS являются аномально низкие величины ККМ, что дает возможность достигать одних и тех же скоростей реакции при концентрациях GS на порядок и более низких по сравнению с мономерными.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ЭФФЕКТА ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ NiAl

Богданов С.С., Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Савина К.Г., Веселов А.Д.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
nsdobnyakov@mail.ru

Переход от однокомпонентных наночастиц к бинарным существенно расширяет как круг связанных с ними структурных превращений, так и круг проявлений неустойчивости. Согласно гипотезе [1], стабильной или, по крайней мере, относительно стабильной должна быть такая наноструктура, оболочка которой соответствует компоненту, спонтанно сегрегирующему к поверхности частицы.

Целью работы является исследование закономерностей и механизмов структурных превращений в бинарных металлических наночастицах, включая формирование структур типа «ядро-оболочка» в результате сегрегации компонентов.

Для решения поставленной задачи использовалась компьютерная программа ClusterEvolution [2], реализующая метод классической молекулярной динамики. Исследовался процесс структурообразования на примере биметаллической наночастицы NiAl эквиатомного состава, размером 5000 атомов (см. рисунок 1).

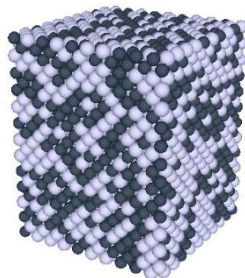


Рисунок 1. Начальная конфигурация системы NiAl с общим числом атомов 5000. Здесь и далее тёмно-синие – атомы никеля, серые – атомы алюминия

В качестве потенциала взаимодействия использовался потенциал сильной связи:

$$U = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A \exp \left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) - \left[\sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \right\},$$

где количественные значения параметров потенциала представлены в [3]. После охлаждения системы от 1000 К до 0,01 К проводился анализ атомной структуры. Скорость охлаждения составляла 0,06 пс/К. На рисунке 2–4 представлены конечные состояния для исследованных типов (сверх)структуры биметаллической наночастицы NiAl.

Установлено, что энергетически выгодной (среди трёх рассмотренных) является полиикосаэдрическая конфигурация

биметаллической наночастицы NiAl (с энергией $-3,7222$ эВ/атом). При этом, как будет показано в последующих работах, оптимизация перестановкой сортов атомов позволяет отыскать еще более энергетически выгодное состояние.



Рисунок 2. Конфигурация, полученная релаксацией идеальной ГЦК (FCC) структуры в течение 10 пс. Система Ni(ядро)@Al(оболочка) с общим числом атомов 5000



Рисунок 3. Конфигурация, полученная релаксацией идеальной икосаэдрической (ICO) – структуры в течение 10 пс. Система Ni(ядро)@Al(оболочка) с общим числом атомов 5000

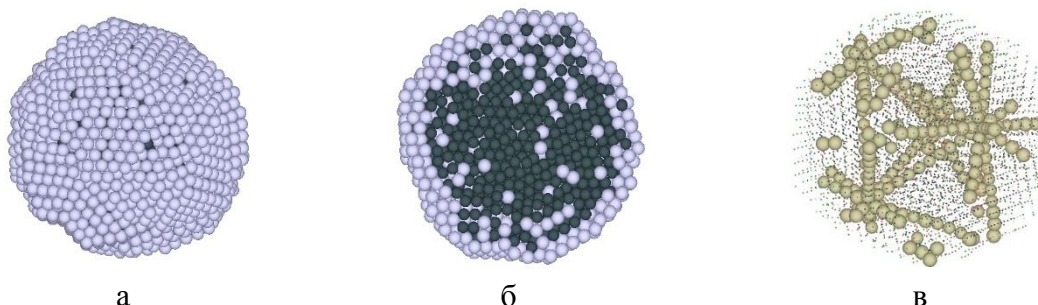


Рисунок 4. Полиикосаэдрическая (ICO4) конфигурация, полученная быстрым охлаждением из расплава: а – внешний вид, б – в сечении плоскостью, в – найденные оси симметрии пятого порядка

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и РФФИ (проекты № 20-37-70007, № 20-33-90192).

Литература

1. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A. // Applied Nanoscience. 2019. Vol. 9 (1). Pp. 119-133.
2. Мясниченко В.С. Свидетельство № 2011615692 РФ. Молекулярно-динамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн).
3. Cleri F., Rosato V. // Physical Review B. 1993. Vol. 48 (1). Pp. 22-33.

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКООМНЫХ СЛОЕВ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ GaAs ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ РАЗЛИЧНЫМИ ИОНАМИ

Боченков Г.М.^{1,2}, Драгутъ М.В.^{1,2}, Федоров Д.Г.¹, Селезнев Б.И.²

¹*АО «ОКБ-Планета», Великий Новгород, Россия*

²*Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,*

Великий Новгород, Россия

gbochenkov@yandex.ru

Ионная модификация полупроводниковых кристаллов бинарных и тройных полупроводниковых соединений, таких как GaN, GaAs, InP, AlGaAs делает возможным формирование в них изолирующих областей. Внедряемые ионы, передавая энергию атомам материала, создают дефекты структуры кристалла, которым соответствуют глубокие уровни-ловушки в запрещенной зоне полупроводника, захватывающие свободные носители заряда, в результате чего материал становится изолирующим [1].

В ходе данной работы были сформированы высокоомные слои в эпитаксиальных структурах GaAs методом ионной имплантации различными ионами (Ar^{++} , H^+ , B^+). Контроль слоевого сопротивления R_{sh} эпитаксиальных структур GaAs проводился на тестовой структуре, выполненной в виде полупроводникового резистора с коаксиальным расположением выводов. Омические контакты к n^+ -слою GaAs формировались на основе эвтектического сплава AuGe.

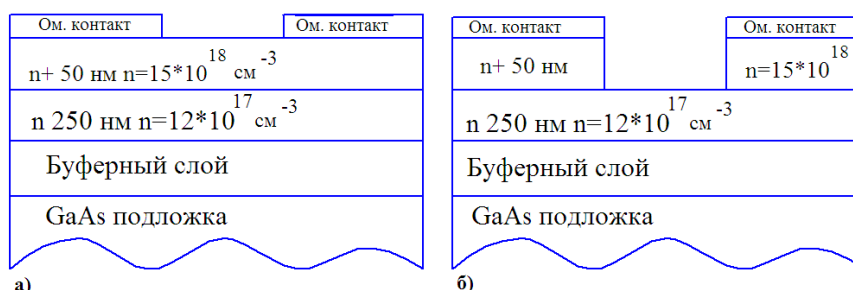


Рисунок 1. Схематическое изображение профиля тестовой структуры:

а) с анодным окислением, б) без анодного окисления

На GaAs формировались два типа тестовых структур. В первой структуре (рисунок 1 а) анодным окислением был удален n^+ -слой, вторая структура (рисунок 1 б) анодному окислению не подвергалась. Исходное слоевое сопротивление R_{sh} (Ом/м) составило 597,6 Ом/м для тестовых структур с анодным окислением и 173,72 Ом/м для тестовых структур без анодного окисления.

Для определения необходимой энергии внедряемых ионов (E , кэВ) для создания изоляции, процессы были промоделированы в программе TRIM (рисунок 2).

После ионной имплантации были проведены измерения слоевого сопротивления R_{sh} (Ом/м). Далее для проверки термостабильности полученных слоев был проведен отжиг в среде аргона при температуре $T=250^{\circ}\text{C}$ в течении 30 минут с повторным замером R_{sh} (Ом/м). Результаты измерений представлены в таблице 1.

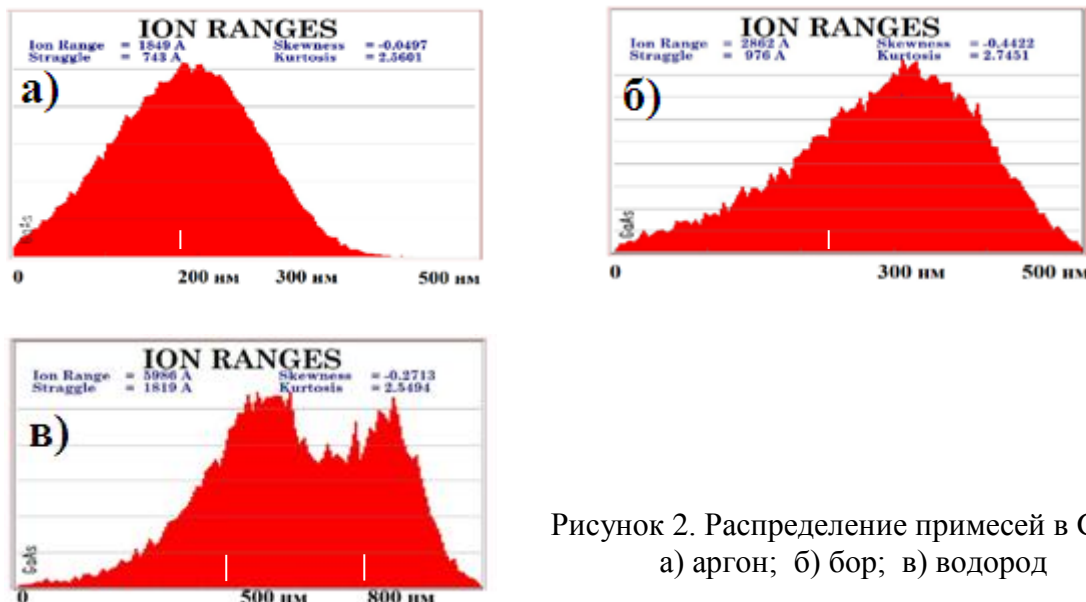


Рисунок 2. Распределение примесей в GaAs: а) аргон; б) бор; в) водород

Таблица 1. Результаты измерений поверхностного сопротивления

Режим имплантации	R_{sh} , МОм/м до отжига		R_{sh} , МОм/м после отжига	
	Анодное окисл.	Без анодного окисления	Анодное окисл.	Без анодного окисления
H^+ , H_2 E= 100, 50 кэВ $D=6.25 \cdot 10^{12}$, $3.12 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$	112	96,7	13600	17200
Ar^{++} E= 125 кэВ $D=6.25 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$	3,34	3,7	15,2	24,8
B^+ E= 125 кэВ $D=1.87 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$	4,5	85,1	12500	0,3

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что образцы, облученные ионами водорода и протонами (H_2^+ , H^+) имеют сравнительно высокие значения сопротивления изоляции. Слоеое сопротивление изоляции образцов, облученных ионами аргона и бора (Ar^{++} , B^+), получились ниже. Для достижения требуемых значений необходимо провести дополнительную работу по оптимизации режима ионной имплантации.

Литература

1. Bruel M. Silicon on insulator material technology // Electronics Letters. 1995. Vol. 31 (14). Pp. 1201-1202.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛИДА ТИТАНА В ЗОНЕ СВАРКИ

*Бурховецкий В.В.¹, Камаев А.О.², Киселев А.Ю.³, Курушкин Д.В.⁴, Ханаев В.М.⁵,
Хлопков Е.А.^{4,6}, Чернявская Н.В.¹, Шкуратов Б.Е.¹, Вьюненко Ю.Н.⁵*

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Россия

²АНО «Центр испытаний, сертификации и стандартизации функциональных материалов и технологий», Москва, Россия

³АО «Атомэнергопроект», Москва, Россия

*⁴Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия*

⁵ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД», Санкт-Петербург, Россия

*⁶Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
Великий Новгород, Россия*

aleyukiselev@gmail.com, 6840817@mail.ru

Использование сварки в технологии изготовления кольцевых силовых элементов из никелида титана позволило продемонстрировать возможность их действия в режиме обратимой памяти формы [1,2]. Однако сварное соединение снижает прочностные характеристики образцов приблизительно в два раза [3]. Из этого следует необходимость определения причин ослабления несущей способности сварных конструкций и поиска способов повышения их прочности.

Образцы для исследования были изготовлены в двух технологических режимах из проволоки диаметром 2 мм, полученной из сплава Ti – 55,42 вес % Ni. В первом режиме сварку проводили в атмосфере аргона, используя устройство Сварог TIG 315 PAC/DC. Сила постоянного тока поддерживалась на уровне 10А, а напряжение – 12 В.

Во втором технологическом режиме проволоку сваривали в атмосфере гелия. Для этого использовали устройство EWM Force TIG 552, позволившее поддерживать силу постоянного тока на уровне 45А при напряжении 18,5 В. Полученные образцы отжигали при 500 °С в течении 30 минут и охлаждали вместе с печью.

Для калориметрических исследований использовали ДСК METTLER TOLEDO 822E и ДСК TA Instruments Q20. Структуру материала в зоне сварки исследовали с помощью электронного микроскопа JSM-6490LV. Параметры микротвёрдости определяли с помощью прибора ПМТ-3.

Свойства материала в зоне сварки существенно отличны от исходных свойств проволоки. При этом в проваре микротвёрдость и параметры мартенситных превращений сильно разнятся с аналогичными характеристиками материала в зоне термического влияния. Среднее значение характеристик микротвёрдости в зоне термического влияния в 1,5 раза меньше аналогичных параметров в проваре. По мере удаления от границы с проваром наблюдается немонотонное изменение микротвёрдости.

Скрытая теплота превращения и температурные границы мартенситных превращений зависят и от положения материала в зоне сварки, и от режима сварочного процесса. Математическое моделирование эволюции температурных полей показало возможность существенного влияния степени прогрева расплава на характеристики материала в прилегающих к провару зонах.

На границе провара и зон термического влияния отмечено присутствие микротрещин. По-видимому, это является основной причиной снижения прочностных характеристик сварных образцов.

Литература

1. Киселев А.Ю., Белоусов Н.Н., Хлопков Е.А., Вьюненко Ю.Н. Деформационно-силовые эффекты в кольцевых конструкциях из сплава TiNi. Сплавы эффектом памяти формы // Третья международная научная конференция. Сб. материалов. 16-18 августа. Челябинск: Изд-во Челябинского гос. университета. 2018. С. 83.
2. Белоусов Н.Н., Хлопков Е.А., Янченко М.В., Вьюненко Ю.Н. Особенности механического поведения силовых приводов кольцевой формы, действующих в режиме обратимой памяти формы // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 2. С. 262-266.
3. Khlopkov E.A., Burkhovetskiy V.V., Kurushkin D.V., Ostropiko E.S., Chernyavskaya N.V., Shkuratov B.E., Lyubomudrov S.A., Vyunenkov Ya. N. Specific features of the physicochemical properties of welded titanium nickelide // J. of Physics Conference Series. 2020. Vol. 1658. P. 012025. DOI: 10.1088/1742-6596/1658.1.012025

СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ, В КРИСТАЛЛАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА-РЕЛАКСОРА SBN С ПРИМЕСЯМИ ЦЕРИЯ И ХРОМА

Бурцев А.В., Педько Б.Б, Иванов В.В.

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

Pedko.BB@tversu.ru

В работе обнаружен эффект светоиндуцированной перестройки доменной структуры кристаллов SBN с примесями хрома и церия при комнатной температуре и воздействии электрического поля.

Физической основой записи информации при использовании сегнетоэлектрических кристаллов в качестве элементов памяти (FeRAM) является доменный механизм, а считывание может производиться оптическими методами путем сканирования лазерным лучом кристалла со сформированной при записи информации доменной структурой.

Явления светоиндуцированной перестройки доменной структуры кристаллов сегнетоэлектриков-полупроводников было обнаружено в работе [1]. При освещении кристалла SbSI импульсом белого света после исчезновения импульсов переключения, вызываемых приложенным электрическим полем, в нем возникают скачки переполаризации.

В данной работе проведено исследование возможности изменения состояния доменной структуры кристаллов SBN, одного из перспективных материалов для практического применения, при воздействии на кристалл света ртутной лампы. Исследования проводились с использованием метода электрического эффекта Баркгаузена [2], модифицированного за счет облучения кристалла светом ртутной лампы ДРШ-250. Для проведения исследований были выбраны кристаллы SBN:0.61 с фоторефрактивными примесями Се и Сг в концентрации 200 ppm. – 5000 ppm..

Освещение кристалла светом в отсутствии приложенного электрического поля приводило к появлению единичных импульсов переключения. Это соответствует результатам работы [1], в которой указывается, что для инициализации перестройки доменной структуры в кристалле SBN при термических воздействиях необходимо приложение электрического поля. При приложении к кристаллу электрического поля порядка 1200 В/см наблюдались импульсы переключения, связанные с переполаризацией областей кристалла (рисунок 1, область 1). Следование данных импульсов заканчивалось по истечении времени до 10^3 с. После завершения процессов переключения, инициированных полем, кристалл освещался светом ртутной лампы. При этом наблюдалась интенсивная перестройка доменной структуры, вызванная воздействием освещения в присутствии постоянного электрического поля (рисунок 1, область 2). Причем интенсивность следования светоиндуцированных импульсов была на порядок выше, чем при воздействии электрического поля (без освещения).

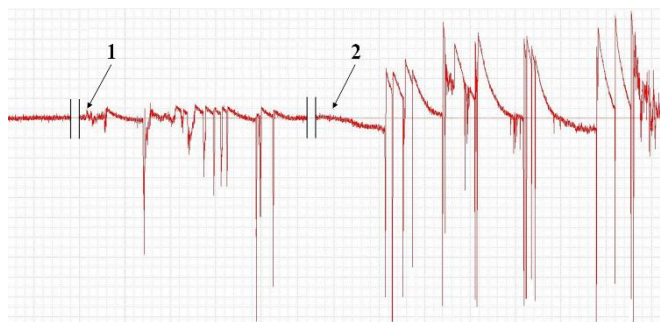


Рисунок 1. Импульсы переключения в кристалле SBN:Ce (200rpm), вызванные приложением электрического поля к образцу (1) и последующим освещением образца светом ртутной лампы

Исследование топологии импульсов переключения показало, что наблюдались как скачки, характерные для процессов переключения под воздействием электрического поля и нагревания [3], так и скачки иной формы, в частности – прямоугольные. Основные механизмы возникновения импульсов переключения остались прежними.

Появление светоиндуцированных импульсов связывается нами с изменением условий экранирования при возбуждении неравновесных носителей заряда в кристалле и описывается моделью В.М.Фридкина. Наличие фоторефрактивных примесей означает появление добавочных носителей заряда при фотоиндуцированных воздействиях, что приводит к увеличению интенсивности наблюдаемого явления.

Таким образом, при применении сегнетоэлектрических кристаллов, обладающих фоторефрактивными свойствами, в том числе кристаллов с фоторефрактивными примесями, для построения элементов памяти, основанной на доменных механизмах, в частности, при считывании информации световым лучом, следует ожидать перестройки доменной структуры, искажающей сформированное поляризованное состояние кристалла.

Работа представлена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета в рамках государственного задания по научной деятельности (№ 0817-2020-0007).

Литература

1. Рудяк В.М., Богомолов А.А. Скачки переполаризации в сегнетоэлектрике SbSI, вызываемые освещением // ФТТ. 1967. Т. 9. С. 3336-3338.
2. Рудяк В.М. Механизмы скачков переполаризации и закономерности протекания эффекта Баркгаузена в сегнетоэлектрических кристаллах // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1970. Т. 34. № 12. С. 2597-2600.
3. Бурцев А.В., Педько Б.Б., Зазнобин Т.О., Юпатов А.Н., Котрова К.Н. Термически индуцированные скачкообразные импульсные процессы в кристалле ниобата бария-стронция с примесями металлов // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1407-1409.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ ГИББСА ФАЗЫ ЛАВЕСА Fe_2Mo

Васильев Д.А.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия*

vasilyev-d@yandex.ru dvasilyev@imet.ac.ru

В ферритных сталях фаза Лавеса Fe_2Mo существенно ограничивает область стабильности ОЦК-растворов, богатых Fe. Характерной особенностью фаз Лавеса является их медленное выделение из твердого раствора, и медленное увеличение размера частиц, что сказывается на стабилизации механических свойств сталей при длительной изотермической выдержке. Экспериментальное получение термодинамических свойств Fe_2Mo в зависимости от температуры является трудной задачей, и, несмотря на свою важность, эти свойства остаются неизученными.

Энергия Гиббса фазы Лавеса Fe_2Mo получается путем применения преобразования Лежандра к зависящей от объема и температуры свободной энергии Гельмгольца $F(V, T)$ и в адиабатическом приближении выражается следующим образом:

$$G(V, T) = E_{tot}(V) + F_{el}(V, T) + F_{vib}(V, T) + F_{mag}(V, T) - TS_{conf}(T) + pV$$

где $E_{tot}(V)$ – полная энергия полученная из квантово-механических расчетов при $T = 0K$. $F_{el}(V, T)$, $F_{vib}(V, T)$, $F_{mag}(V, T)$ – электронная, колебательная и магнитная свободные энергии соответственно, S_{conf} – конфигурационная энтропия.

Энергия электронов рассчитывалась через плотности электронных состояний (DOS), которые были получены с помощью квантово механических расчетов. В работе использовалась квазигармоническая теория Дебая – Грюнайзена для описания колебательной энергии атомов [1]. Температура Дебая рассчитывалась из упругих постоянных путем наложения матриц искажения на кристаллическую решетку Fe_2Mo , это было сделано автором в работе [2]. При расчете свободной энергии учитывались распределения магнитных моментов атомов на подрешетках. Температура Кюри T_c была оценена с помощью метода среднего поля как разность полных энергий основного парамагнитного (PM) и ферромагнитного (FM) состояния Fe_2Mo , которые были рассчитаны при равновесных атомных объемах FM и PM состояний. В работе использована новая методика, основанная на минимизации энергии Гиббса, позволяющая определить энергетически выгодное направление изменения параметров (a -, c -) решетки Fe_2Mo с ростом температуры. Эта методика позволяет свести задачу к одномерному случаю и уйти от необходимости дифференцирования по многим переменным для расчетов

термодинамических функций. Рассчитанные графики теплоемкости и объемного расширения Fe_2Mo в зависимости от температуры показаны на рисунке 1, где для сравнения объемного расширения показана экспериментальная точка полученная для $T = 800$ °C после 1500 часов отжига в работе [3].

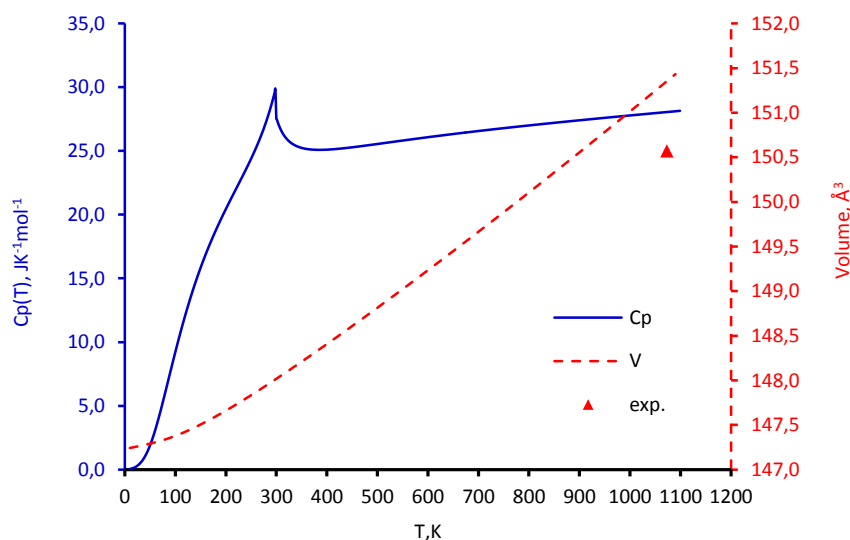


Рисунок 1. Рассчитанная теплоемкость $C_p(T)$ ($\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$) показана сплошной синей линией (левая ось), объем $V(T)$ (Å^3), показан пунктирной красной линией (правая ось) для фазы Лавеса Fe_2Mo в зависимости от температуры. Красная треугольная точка – экспериментальный объем, полученный при $T = 800$ °C после 1500 часов отжига в работе [3]

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530.

Литература

1. Moruzzi V.I., Janak J.F., Schwarz K. Calculated thermal properties of metals // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. Pp. 790-799.
2. Васильев Д.А. Квантово-механические расчеты упругих свойств фазы Лавеса Fe_2Mo // «Механические свойства современных конструкционных материалов» ИМЕТ РАН. Сб. материалов научных чтений им. И.А. Одингга, 17-18 сентября. Москва. 2020. С. 26-27.
3. Eumann M., Sauthoff G., Palm M. Phase equilibria in the Fe–Al–Mo system – Part I: Stability of the Laves phase Fe_2Mo and isothermal section at 800 °C // Intermetallic. 2008. Vol. 16. Pp. 706-716.

ДОМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛАХ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Вахтеров Е.В.¹, Большакова Н.Н.¹, Иванова А.И.¹, Румянцев В.С.²

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²Орловский государственный университет, Орел, Россия

vakhterov97@yandex.ru

Исследование физических свойств дефектных кристаллов триглицинсульфата (ТГС) является актуальной задачей, позволяющей расширить возможности их практического применения. Легирование кристаллов ТГС металлическими примесями изменяет их габитус, сокращая число граней. При этом изменение претерпевает и доменная конфигурация кристаллов, которая является определяющим фактором в процессах их переключения [1]. Среди методов выявления доменной структуры ТГС наиболее часто применяется растровая электронная микроскопия (РЭМ), причем она не требует предварительной подготовки и обработки образца, что позволяет использовать его в дальнейших экспериментах [2].

Изучение доменной структуры кристаллов ТГС:Cr³⁺ проводилось с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV в режиме вторичных электронов. Контраст вторичных электронов зависит от суммарной плотности поверхностного заряда ρ_t , включающего в себя поляризационный P_s и экранирующий ρ_s заряды: $\rho_t = P_s + \rho_s$. Если $\rho_t < 0$, домен будет наблюдаться как светлая область, и как темная – при $\rho_t > 0$. Доменная структура кристаллов ТГС: Cr³⁺ визуализирована при комнатной температуре с помощью РЭМ на свежем сколе образца.

Установлено, что структура кристаллов беспримесного ТГС состоит из большого числа доменов линзовидной формы, расположенных в матрице основного домена, имеющего противоположное направление вектора спонтанной поляризации рисунок 1, а. Эти домены распределены в достаточной степени равномерно, и матрица основного домена составляет ~50% объема образца. Доменная структура кристаллов ТГС: Cr³⁺ (рисунок 1 б, в) визуализирована для образца $C = 3,0 \cdot 10^{-3}$ вес.%. Она отличается от представленной на рисунке 1, а. В матрице основного домена (б, в) выявляется значительное количество линзовидных микродоменов, которые занимают существенную часть объема образца. Наряду с линзообразными появляется большое число ламелеобразных доменов, имеющих незамкнутую форму.

Рисунок 2 иллюстрирует влияние ускоряющего напряжения на доменную структуру кристаллов ТГС:Cr³⁺. Видно, что повышение ускоряющего напряжения (U_y) до 3 кВ (б) сопровождается увеличением количества ламелеобразных доменов, их слиянием при $U_y=4$ кВ (в) и переключением образца (г). Полученные закономерности можно объяснить тем, что ионы хрома, внедряясь в растущий кристалл в виде

объемного полярного хелатного комплекса $\text{Cr}^{3+}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}\cdot\text{HSO}_4^-$, создают дефекты типа ионов HSO_4^- .

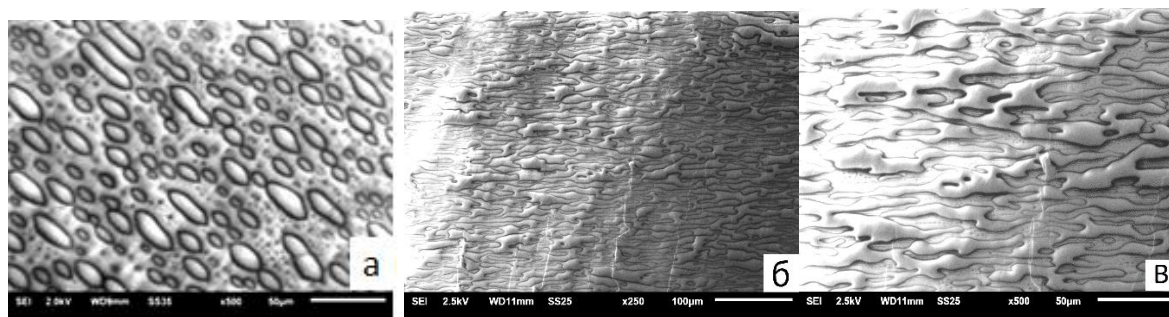


Рисунок 1. Изображения доменной структуры, полученные для образцов ТГС (а) и ТГС: Cr^{3+} при увеличениях: б) $\times 250$., в) $\times 500$; $U_y=2,5$ кВ

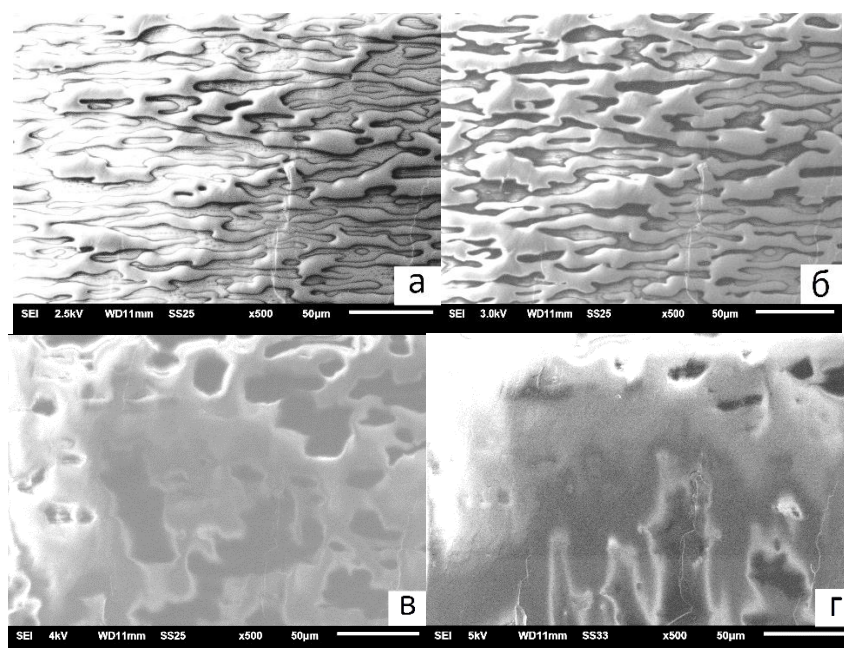


Рисунок 2. Изображения доменной структуры, полученные для образцов ТГС(а) и ТГС: Cr^{3+} при различных ускоряющих напряжениях: а) 2,5 кВ; б) 3 кВ; в) 4 кВ; г) 5 кВ

Литература

1. Nakatani N. Observation of Ferroelectric Domain Structure in TGS // *Ferroelectrics*. 2011. Vol. 413. Pp. 238-265.
2. Иванова А.И., Гречишкин Р.М., Большакова Н.Н., Беляков В.А. Температурные наблюдения эволюции доменной структуры триглицинсульфата методами РЭМ // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015. № 9. С. 49-53.

ТЕПЛОВОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ НА БАЗЕ ЭВТЕКТИК СОЛЕВЫХ СИСТЕМ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ И СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вердиева З.Н., Вердиев Н.Н., Мусаева П.А., Сириева Я.Н.

*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия
verdieva.Z@mail.ru*

В последние годы наблюдается тенденция вовлечения потенциала возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в общий мировой энергетический баланс. Этому способствуют экологическая чистота и неисчерпаемость ВИЭ. Одним из недостатков, в частности солнечной энергии, является периодичность существования. Этот пробел можно устранить, используя теплоаккумулирующие материалы. Наиболее приемлемыми для аккумуляции средне- и высокопотенциальной тепловой энергии являются солевые эвтектические смеси, обладающие высокими значениями энтальпий фазовых переходов, стабильностью при многократном плавлении и кристаллизации. Разработка теплоаккумулирующих эвтектических смесей с участием солей с полиморфными переходами также позволяет расширить диапазон аккумулируемой тепловой энергии [1].

С целью разработки теплоаккумулирующих смесей нами изучены теплофизические характеристики квазитройных систем $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}$, $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$, являющихся стабильными секущими треугольниками четверных взаимных систем $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$; $\text{Li}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$, соответственно (рисунок). Выбор систем для экспериментального исследования обоснован тем, что галогениды щелочных металлов являются традиционными неорганическими растворителями, легкодоступны, обладают высокими значениями энтальпий фазовых переходов, что является одним из определяющих факторов при подборе теплоаккумулирующих эвтектических смесей, а сульфаты щелочных металлов обладают полиморфными превращениями, способствующие расширению интервала аккумулируемой тепловой энергии [2].

Исследования проводились дифференциальным термическим (ДТА), дифференциальным сканирующим калориметрическим (ДСК) методами физико-химического анализа на установке синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, фирмы Netzsch, предназначенный для работы в интервале температур от комнатной до 1500°C в атмосфере инертных газов (гелий). Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 град./мин. Точность измерения температур на ДТА $\pm 1,5^\circ\text{C}$, энтальпий плавления на ДСК – $\pm 3\%$, масса навесок 0,1000 – 0,2000 г для ДТА и 0,0010 – 0,0015 для ДСК. Эксперимент планировался в соответствии с правилами проекционно-термографического метода [3].

Выявленные теплофизические характеристики и материальный баланс эвтектик квазитройных систем приведены в таблице.

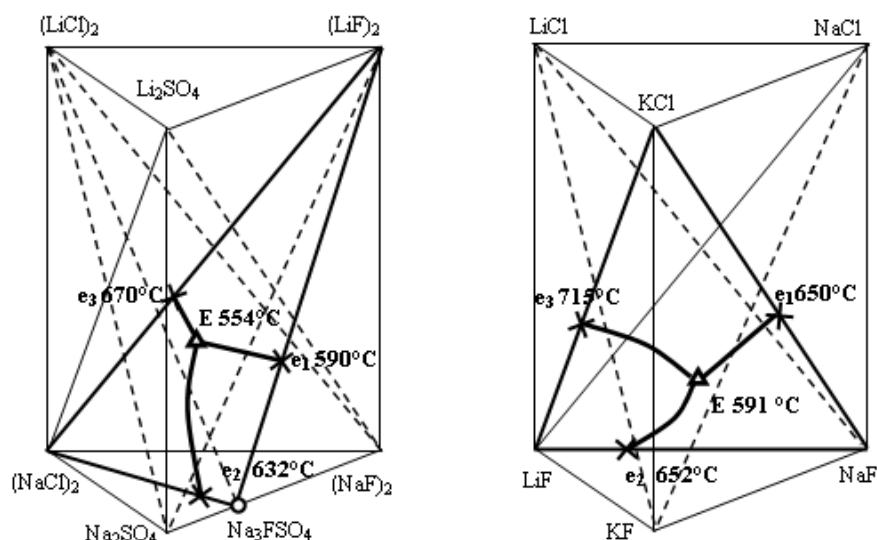


Рисунок. Диаграммы составов четверных систем $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-; \text{Li}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ и расположение в них квазитройных систем $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}, (\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$

Таблица. Характеристики невариантных составов

№ п.п	Система	Обозн.	Состав, экв. %			$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_m H$ Дж/г	$\Delta_m H$ кДж/моль
			26	23	51			
1	$(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$	E	26	23	51	554	411,4	21,17
2	$\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}$	E	43,5	38	18,5	591	620	25,44

Из результатов экспериментальных исследований следует, что выявленные составы обладают достаточными значениями энтальпий фазовых переходов и могут быть использованы в устройствах аккумулирующих высокопотенциальную тепловую энергию.

Литература

1. Вердиева З.Н., Солтанмурадова З.И., Вердиев Н.Н. Тепловое аккумулирование на основе эвтектик с полиморфными превращениями // Химическая термодинамика и кинетика. Сб. материалов Десятой Международной научной конференции. Великий Новгород. 2020. С. 45-46.
2. Пат. 2605989 РФ, С09 К 5/06. Теплоаккумулирующий состав / Н.Н. Вердиев, А.Б. Алхасов, У.Г. Магомедбеков, З.Н. Вердиева, П.М. Исаева, П.А. Арбуханова (Россия). – № 2015137346; Заявлено 01.09.2015; Опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
3. Космынин А.С., Трунин А.С. Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем // Тр. Самарской школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Сам. ГТУ. 2007. Т. 14. С. 160.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Виноградова М.Г., Козлова Р.Р., Крылов П.Н.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
Vinogradova.MG@tversu.ru

Топологический подход часто используется для решения проблемы структура – свойство.

Целью настоящей работы является – установление количественных корреляций “структура – энтальпия образования” в гликолях и германийорганических соединениях.

Методика изучения зависимостей «структура – свойство» нами была разработана ранее [1-3]. Она включает в себя: выбор объектов исследования и анализ состояния численных данных; отбор топологических индексов (ТИ) с учетом их дискриминирующей способности; изучение графических зависимостей «Свойство P – ТИ графа молекулы»; установление аналитической зависимости $P = f(\text{ТИ})$; численные расчеты P ; сопоставление рассчитанных значений с экспериментальными; предсказание свойств еще не изученных соединений.

В работе рассматривались такие ТИ как:

- Число Винера $W = \sum_{i=1}^n d_{ii} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n d_{ij}$

(d_{ii} , d_{ij} – элементы матрицы расстояний).

- Число W' $W' = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^2 + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^2$

- Индекс Харари $H = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^{-2} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^{-2}$

и др.

Для исследуемых соединений в работе выведены расчётные схемы в разных приближениях. Так, в третьем приближении, учитывая взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через три скелетных атома по цепи молекулы для гликолей получаем:

$$P = p_1 b_{CC} + p'_1 b_{CO} + p_2 \Gamma_{CC} + p'_2 \Gamma_{CO} + R \Delta_{CCC} + R' \Delta_{CCO} + \\ + p_3 \tau_{CC} + p'_3 \tau_{CO} + p''_3 \tau_{OO} + p_4 \omega_{CC} + p'_4 \omega_{CO} + p''_4 \omega_{OO}$$

для германийорганических соединений

$$P = p_1 b_{CC} + p'_1 b_{CGe} + p_2 \Gamma_{CC} + p'_2 \Gamma_{CGe} + R \Delta_{CCC} + R' \Delta_{CCGe} + \\ + p_3 \tau_{CC} + p'_3 \tau_{CGe} + p_4 \omega_{CC} + p'_4 \omega_{CGe}.$$

Здесь $p_1, p_2, p_3, p_4, \dots$ – число путей длины один, два, три; R – число троек смежных рёбер; $b_{CC}, b_{CO}, \Gamma_{CC}, \dots$ – соответствующие параметры.

По данным схемам проведены численные расчеты энтальпии образования исследуемых соединений, согласующиеся с экспериментом. Получены новые ранее, неизвестные значения.

Также были рассмотрены зависимости вида $P=f(\text{ТИ})$. Выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между $\Delta_f H^0$ и топологическими индексами. Например, для гликолей

$$\Delta_f H^0_{(\text{ж}, 298 \text{ К})} = -5,203 W + 84,126 p_4 + 33,421 p'_4 + 29,333 p''_4 - 401,532$$

Средняя абсолютная ошибка расчета ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{max}) соответственно 3,5 кДж/моль и $\pm 6,1$ кДж/моль.

В работе также рассмотрены графические зависимости “ $\Delta_f H^0_{298(\text{ж})}$ –ТИ”, “ $\Delta_f H^0_{298(\text{ж})}$ – номер изомера” и “ТИ – номер изомера”. Показано, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение энтальпии образования и ТИ, например, $\Delta_f H^0_{298(\text{ж})}$ и индексов Винера W и Балабана J , что свидетельствует о хорошей корреляции между $\Delta_f H^0_{298(\text{ж})}$ и ТИ. В других случаях такой корреляции нет, например, $\Delta_f H^0_{298(\text{ж})}$ и числом Харари H . (рисунок 1). С увеличением числа изомеров корреляции усложняются, что необходимо учитывать при аналитическом изучении зависимостей “Энтальпия–ТИ”.

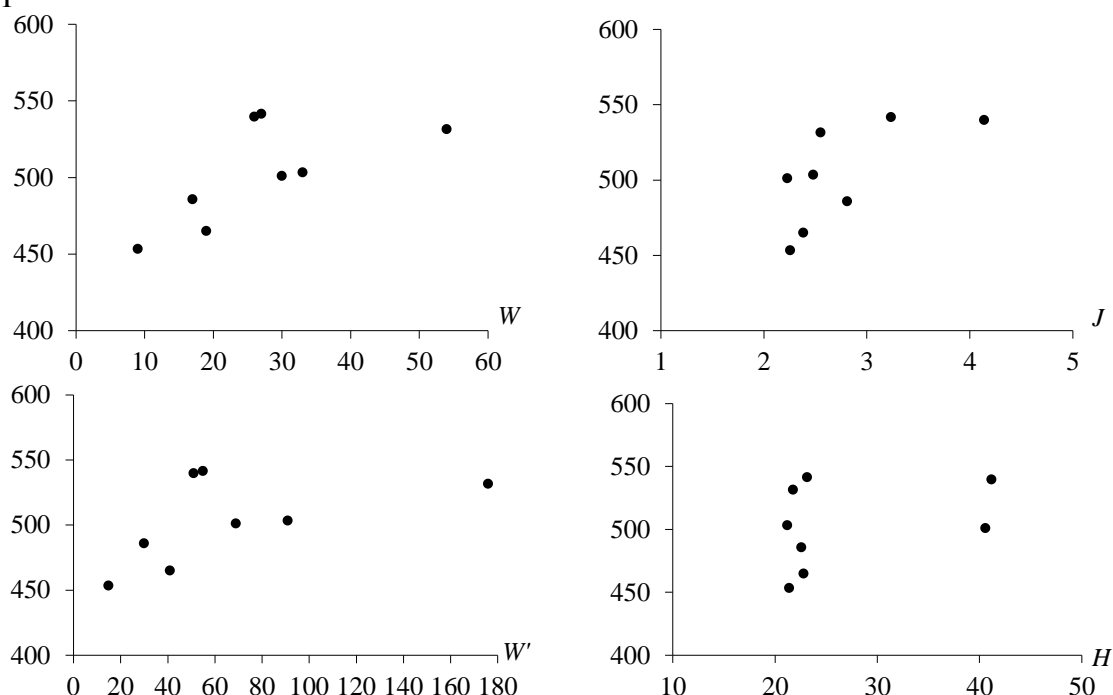


Рисунок 1. Зависимости энтальпии образования двухатомных спиртов от (W – числа Винера; индекса W' ; H – числа Харари и J – индекса Балабана)

Литература

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ. 2002. 232 с.
2. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. Теоретико-графовые методы в химии: учеб. пособие. Тверь: ТвГУ. 2013. 96 с.
3. Vinogradova M.G., Fedina Yu.A., and Papulov Yu.G. Graph Theory in Structure–Property Correlations // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. Vol. 90 (2). Pp. 411-416.
4. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.К. Молекулярные графы. Тверь: ТГУ. 1990. 86 с.

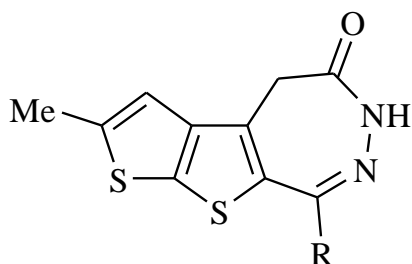
DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ ЯМР ^1H СПЕКТРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ТИЕНО[3',2':4,5]ТИЕНО[2,3-*D*][1,2]ДИАЗЕПИН-5-ОНОВ

Войташ А.А., Муратов А.В., Белова И.В., Ракша Е.В., Ересько А.Б.
Институт физико-органической химии и углекимиим им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина
a_eresko77@mail.ru

Бензодиазепины являются перспективной основой для разработки новых лекарств для лечения заболеваний ЦНС. Наблюдается интерес и к поликонденсированным 1,2-дiazепинам: синтезированы 1,2-дiazепины конденсированные с индольным, имидазольным, бензотиофеновым, бензофурановым, хиназолиновым, тиенотиофеновым циклами. Для идентификации и изучения особенностей новых производных 1,2-дiazепинов активно используются комплексные подходы – совместный анализ экспериментальных данных (рентгеноструктурный анализ, ЯМР, УФ и ИК-спектроскопия) и результатов молекулярного моделирования структуры и свойств.

В продолжение проводимых нами комплексных исследований в области синтеза и свойств гетероконденсированных 1,2-дiazепинов выполнено молекулярное моделирование ЯМР ^1H спектров 2-метил-8-арил-4,6-дигидро-5Н-тиено-[3',2':4,5]тиено[2,3-*d*][1,2]дiazепин-5-онов (рисунок 1). Протокол синтеза и экспериментальные характеристики ЯМР ^1H спектров этих соединений приведены в работе [1].

Для исследуемых diaзепин-5-онов обнаружены линейные корреляции между экспериментальными и рассчитанными с учетом влияния растворителя (ДМСО) значениями химических сдвигов ядер ^1H . Суммарная зависимость, приведенная на рисунке 2, характеризуется высоким коэффициентом корреляции ($R = 0,999$).



R: C_6H_5 (a), 4-Me- C_6H_4 (b), 4-OMe- C_6H_4 (c), 4-Cl- C_6H_4 (d), 2,4-Cl₂- C_6H_3 (e), 2-тиенил (f)

Рисунок 1. Структура 2-метил-8-арил-4,6-дигидро-5Н-тиено[3',2':4,5]тиено[2,3-*d*][1,2]дiazепин-5-онов

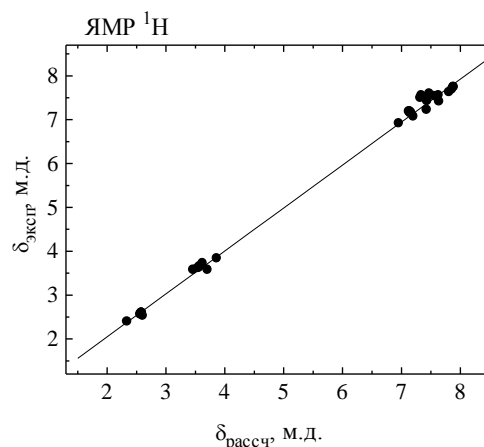


Рисунок 2. Линейная корреляция между экспериментальными ($\delta_{\text{эксп}}$) и рассчитанными ($\delta_{\text{расч}}$) методом ВЗLYP/6-31G(d,p)/PCM химическими сдвигами ядер ^1H diaзепин-5-онов

Литература

1. Muratov A.V., Eresko A.B., Tolkunov V.S., Tolkunov S.V. // Russ. J. Org. Chem. 2021. Vol. 57 (2). Pp. 180-185.

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО КОМПЛЕКСОНА L-(КАРБОКСИМЕТИЛ) АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Волчкова Е.С., Биберина Е.С., Никольский В.М.
Тверской государственной университет, Тверь, Россия
volchkova.e.s@mail.ru*

Реакция взаимодействия аминокислот с галогенкарбоновыми кислотами используется для синтеза рацемических комплексов моноаминного типа, производных дикарбоновых кислот [1], способных к разложению в условиях сбросов под действием солнечного света [2, 3]. Аналогичный подход к синтезу был использован при создании оптического L-изомера N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (L-КМАК) [4].

В составе L-КМАК атом азота имеет достаточно высокую основность ($pK_4 = 10.42$). Это объясняется образованием цикла между ионизированной α -карбоксильной группой и протонированной аминогруппой с включением в этот цикл молекулы воды за счет водородных связей. Это подтверждается и сравнением ИК-спектров оптического изомера комплекса L-КМАК с L-изомером исходной L-аспарагиновой аминокислоты [5].

Измерение удельного вращения плоскости поляризации L-КМАК осуществляли в сравнении с таким же параметром L-аспарагиновой аминокислоты. Полученные данные удельного вращения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения удельного вращения

Вещество	$[\alpha]$
L-аспарагиновая кислота	+20°
L-КМАК	+24°

Уникальные свойства оптических изомеров комплексов моноаминного типа, производных дикарбоновых кислот уже нашли практическое отражение в Патенте на изобретение при создании химических индикаторов на твердофазных носителях для экспресс-контроля содержания нитратов в пищевых продуктах [6].

Литература

1. Loginova, E.S., Nikol'skii V.M., Tolkacheva L.N. et al. // Russian Chemical Bulletin. 2016. Vol. 65 (9). Pp. 2206-2210. DOI: doi.org/10.1007/s11172-016-1569-7
2. Smirnova T.I., Khizhnyak S.D., Nikolskiy V.M. et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. Vol. 90 (4). Pp. 507-511. DOI: doi.org/10.11134/S1070427217040024
3. Loginova E.S., Nikol'skii V.M. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2017. Vol. 11 (4). P. 708. DOI: 10.1134/S1990793117040200
4. Biberina E.S., Nikol'skii V.M., Feofanova M.A. // Russian Chemical Bulletin. 2020. Vol. 69 (10). Pp. 1916-1922. DOI: doi.org/10.1007/S11172-020-2978-1
5. Никольский В.М., Биберина Е.С., Волчкова Е.С. и др. / XV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». Тезисы докладов. Краснодар: Кубанский гос. ун-т. 2018. С. 280-281.
6. Патент РФ № 2727571, опублик. 22.07.2020, Бюл. № 21 / Варламова А.А., Никольский В.М., Гридчин С.Н. и др.

3D КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ Т-Х-У ДИАГРАММЫ $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ С ВКЛИНИВАНИЕМ В ЛИКВИДУС ЦИРКОНА

Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И.

Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Уде, Россия
vluts@ipms.bscnet.ru

Построение пространственных компьютерных моделей фазовых диаграмм тройных и более сложных систем в виде сборки из поверхностей и фазовых областей открывает большие перспективы в цифровизации материаловедения.

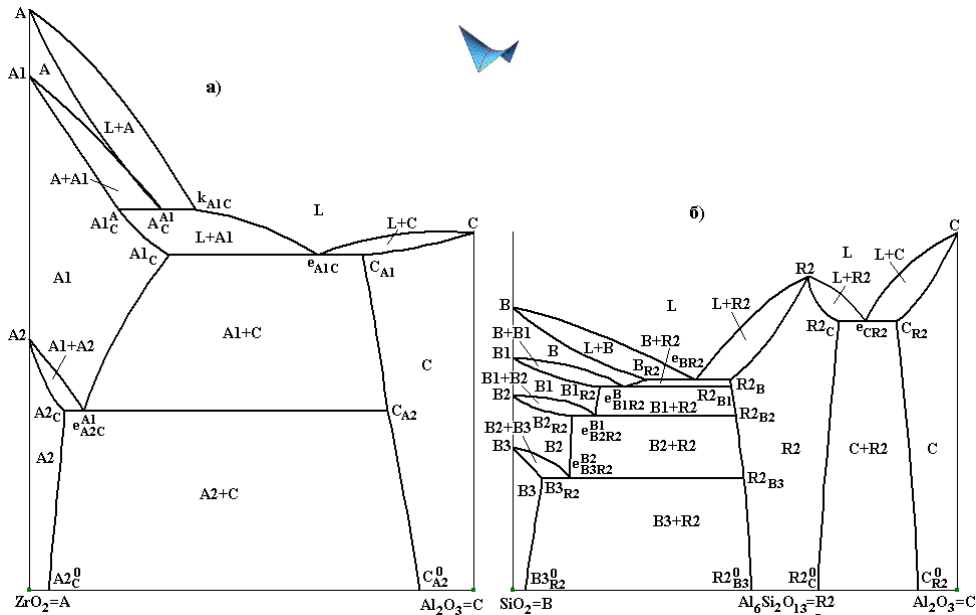


Рисунок 1. Схемы Т-х диаграмм $ZrO_2-Al_2O_3$ (A-C) (а) и $SiO_2-Al_2O_3$ (B-C) (б)

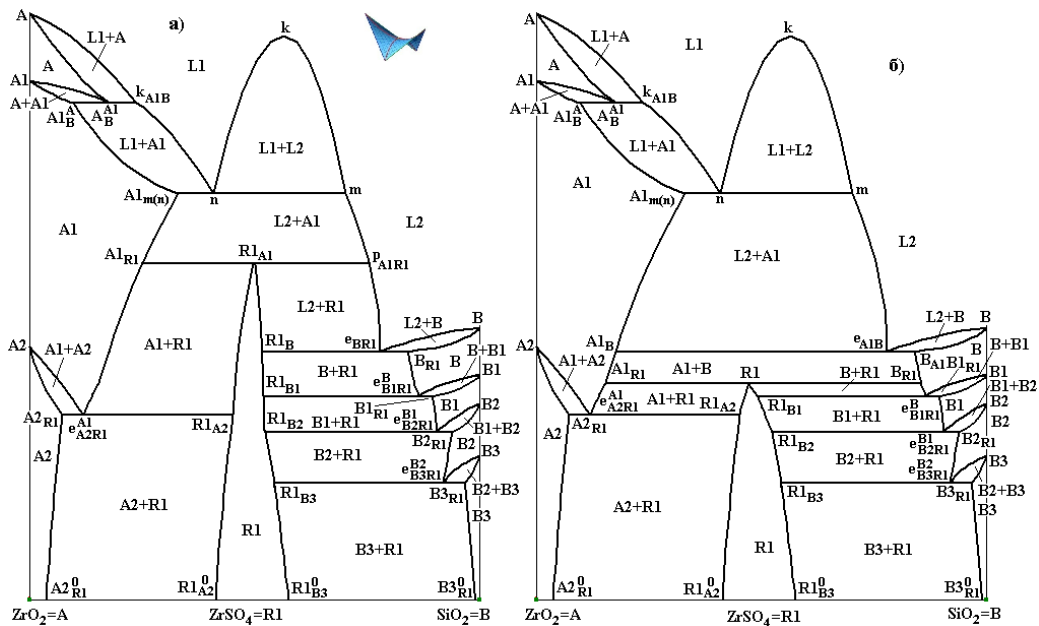


Рисунок 2. Схемы двух вариантов Т-х диаграммы ZrO_2-SiO_2 (A-B) с образованием соединения $ZrSiO_4$ (R1): по перитектической реакции $L+ZrO_2 \rightarrow ZrSiO_4$ ($L+A1 \rightarrow R1$) (а), по перитектоидной реакции $ZrO_2'+SiO_2 \rightarrow ZrSiO_4$ ($A1+B \rightarrow R1$) (б)

Рассмотрены прототипы Т-х диаграмм на ограничении тройной системы (рисунок 1, 2). Учитывая то, что более поздние публикации склоняются к образованию циркона по перитектоидной реакции, построена 3D модель соответствующей Т-х-у диаграммы реальной системы $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$, которую формируют 177 поверхностей и 67 фазовых областей (рисунок 3) [1].

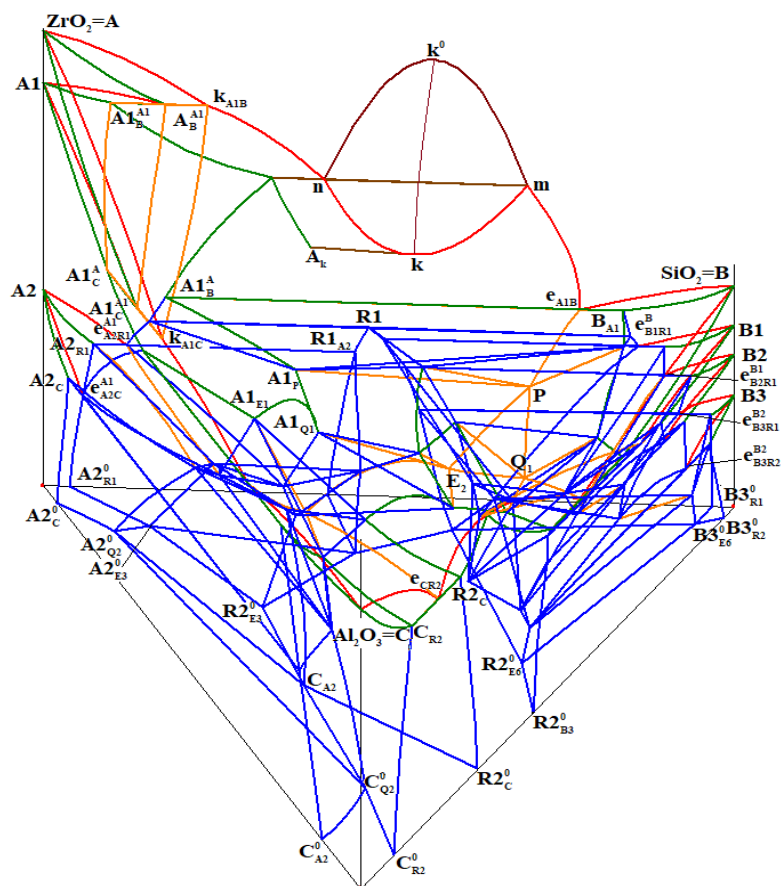


Рисунок 3. Т-х-у диаграмма $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ с по перитектоидным образованием $ZrSiO_4$: $A1+B \rightarrow R1$

Несмотря на то, что твердофазная растворимость в компонентах и в бинарных соединениях незначительна, тем не менее, ни одна из поверхностей и фазовых областей не «потерялась», поскольку все они, даже в вырожденном виде, учтены в 3D модели. Вследствие этого модельная Т-х-у диаграмма защищена от ошибок в представлении геометрического объекта в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке, согласно проекту РФФИ-Росатом № 20-21-00056.

Литература

1. Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И. Использование 3D компьютерной модели Т-х-у диаграммы $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ для разрешения противоречий в исходных экспериментальных данных // Ж. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6 (в печати).

ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ АКТИВНОЙ ОБЛАСТИ ВЕРТИКАЛЬНО-ИЗЛУЧАЮЩЕГО ЛАЗЕРА СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА 1,55 МКМ

Воропаев К.О.¹, Жумаева И.О.¹, Селезнев Б.И.²

¹АО «ОКБ-Планета», Великий Новгород, Россия

²Новгородский Государственный университет имени Ярослава Мудрого,

Великий Новгород, Россия

kirill.voropaev@novsu.ru

Рассматриваемая активная область вертикально-излучающего лазера (ВИЛ) спектрального диапазона 1,55 мкм представляет собой гетероэпитаксиальную структуру выращенную на подложке InP при помощи метода молекулярно-пучковой эпитаксии. Всю эпитаксиальную композицию можно условно разделить на 3 области: слои туннельного перехода (ТП), внутрирезонаторные контакты, квантовые ямы. Более подробно рассматриваемая структура описана в работе [1].

В ВИЛ 1,55 мкм апертура создается при помощи зарощенного туннельного перехода [2], когда в слое ТП путем травления n^{++} -слоев до p^{++} -слоев формируют поверхностный рельеф в виде мезаструктур, а затем выполняют эпитаксиальное зарощивание верхним внутрирезонаторным контактном слоем n -InP. Структура рассматриваемого туннельного перехода описана в работе [3]. Микропрофилирование исходной поверхности гетероэпитаксиальной структуры активной области в слоях туннельного перехода осуществляется путем травления n^{++} -InGaAs слоя до тонкого слоя p^{++} -InGaAs. При этом глубина сформированного рельефа находится на уровне 20 нм. Для формирования микрорельефа с целью последующего эпитаксиального зарощивания можно использовать как жидкостное химическое травление слоев туннельного перехода [4], так и плазмохимическое травление [5]. Однако применение плазмохимического травления слоев туннельного перехода на столь малую глубину сопряжено с рядом трудностей: сложность обеспечения прецизионности травления и воспроизводимости, ухудшение морфологии поверхности. В связи с этим было исследовано травление эпитаксиальных слоев туннельного перехода при помощи метода химического жидкостного травления.

В рамках данной работы были проведены эксперименты по травлению полупроводниковых слоев туннельного перехода при помощи перекисно-фосфорного раствора различного состава. Исследовано влияние маскирующего покрытия на качество вытравливаемого рельефа. При помощи методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии проведена оценка сформированного микрорельефа. На рисунке 1 приведены РЭМ фотографии лучших результатов полученной мезаструктуры, а также наиболее оптимального по результатам экспериментов маскирующего покрытия на основе позитивного фоторезиста ФП-383 с адгезионным подслоем СИЛ-А-01.

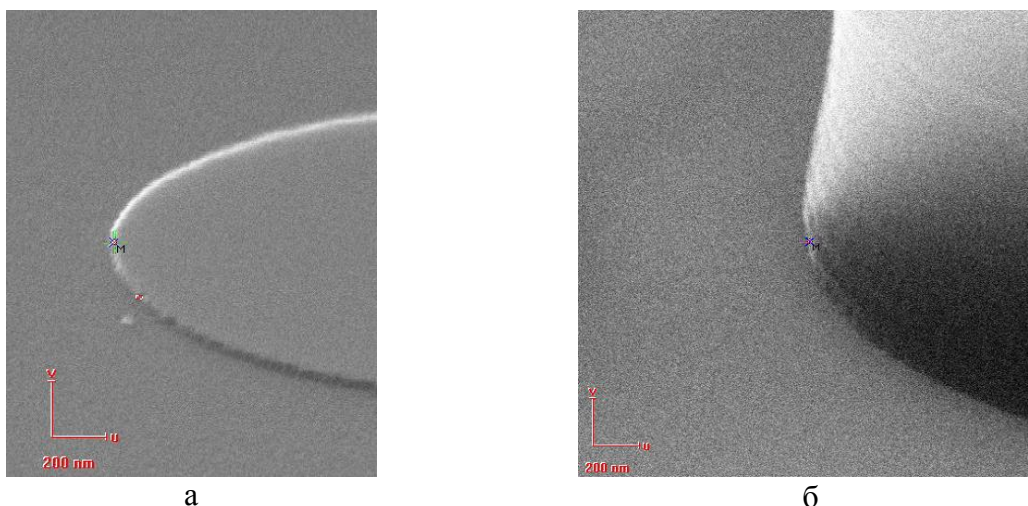


Рисунок 1. РЭМ фотографии: а – вытравленной мезаструктуры в слоях туннельного перехода; б – маскирующего покрытия

В результате проведенных экспериментов определено, что качество края маскирующего слоя напрямую влияет на морфологию стенок вытравливаемых мезаструктур. На основании полученных данных был подобран состав фоторезистивной маски для травления слоев туннельного перехода. Необходимая прецизионность травления и гладкая морфология формируемого рельефа была достигнута при использовании травителя на основе $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ с соотношением компонентов 3:1:90 соответственно.

Литература

1. Блохин С.А., Бобров М.А., Малеев Н.А., Блохин А.А., Кузьменков А.Г., Воропаев К.О., Ионов А.С. и др. Вертикально-излучающие лазеры спектрального диапазона 1.55 мкм, изготовленные по технологии спекания гетероструктур, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии из твердотельных источников // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. Вып. 10. С. 1088-1096.
2. Sirbu A., Iakovlev V., Mereuta A., Caliman A., Kapon E. Wafer-fused heterostructures: application to vertical cavity surface-emitting laser emitting in the 1310 nm band // Semicond. Sci. Technol. 2011. Vol. 26. P. 2.
3. Блохин С.А., Бобров М.А., Малеев Н.А., Блохин А.А., Кузьменков А.Г., Воропаев К.О., Ионов А.С. и др. Вертикально-излучающий лазер спектрального диапазона 1.55 мкм с туннельным переходом на основе слоев $n^{++}\text{-InGaAs}/p^{++}\text{-InGaAs}/p^{++}\text{-InAlGaAs}$ // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. Вып. 17. С. 21-25.
4. Abstreiter G., Lohner M., Böhm G., Amann M.C. Low-resistivity p-side contacts for InP based devices using buried InGaAs tunnel junction // Electronics Letters. 2000. Vol. 36 (1). P. 87.
5. Ortsiefer M., Shau R., Böhm G., Köhler F., Abstreiter G., Amann M.C. Low-resistance InGa(Al)As tunnel junctions for long wavelength vertical-cavity surface-emitting lasers // Japanese Journal of Applied Physics. 2000. Vol. 39 (1, 4A). P. 1727.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА АЛЮМИНИЙ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

*Воропай Е.С., Баззал Х., Алексеенко Н.А.,
Коваленко М.Н., Патапович М.П., Зажогин А.П.
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
zajogin_an@mail.ru*

Развитие методов синтеза наночастиц (НЧ) с требуемыми свойствами, главными из которых являются размер, форма, химический состав, структура и степень агломерации НЧ, является важной практической задачей.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al_2O_3 для использования в технологиях получения нанокерамик.

Динамика процессов образования субоксидов AlO , прекурсоров для образования Al_2O_3 , исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии на приборе LSS-1 при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав типа АД1 от энергии (20-60 мДж) при временном интервале между сдвоенными импульсами равном 10 мкс в атмосфере воздуха. Размер точки фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм.

Динамика образования нанокластеров AlO исследована по поступлению вещества в плазму при воздействии серий из 70 сдвоенных лазерных импульсов на точку. В качестве примера на рисунке 1, а приведены зависимости интенсивности компонентов лазерной плазмы от количества импульсов в серии, для энергии импульсов 53 мДж. Номер суммы на рисунке представляет собой результат из десяти последовательных импульсов.

Как видно из данных, процесс образования радикалов AlO существенно увеличивается с увеличением количества импульсов до 30-40, а далее начинает уменьшаться. Наличие такого резкого временного порога скорости образования радикалов AlO указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого микроканала. Из приведенных результатов видно, что последовательное воздействие на мишень серий сдвоенных лазерных импульсов приводит к существенному увеличению реакционной способности ионов алюминия Al III, O II и способствует соответствующему увеличению скорости формирования субоксидов AlO в плазме, на выходе из микроканала,

формирующегося при этом и работающий как микросопло (см. рисунок 1, б). Последние эффекты позволяют существенно уменьшить размеры продуктов абляции, образующихся на выходе из сопла, в результате быстрого охлаждения в расширяющемся облаке, вплоть до нанометровых.

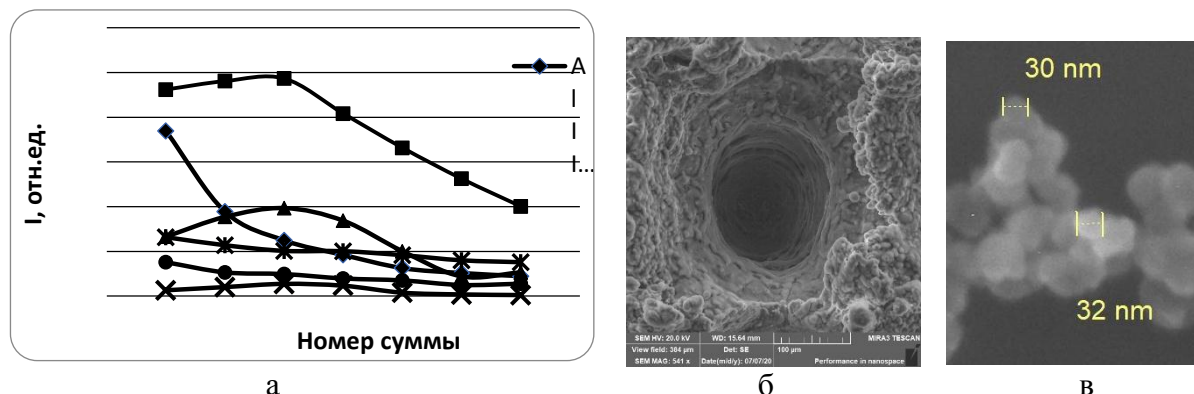


Рисунок 1. Зависимость интенсивности линий ионов $Al\ II$ (466,3 нм), $Al\ III$ (452,92 нм), $N\ II$ (399,5 нм), $O\ II$ (407,8 нм) и полос AlO (484,22 нм) AlN (507,8 нм) от: а – номера сумм; б – снимок отверстия микроканала; в – изображения наночастиц и агломератов

Следует отметить, что при использовании режима двоянных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образовавшихся при воздействии на поверхность объекта излучения первого импульса, вторым импульсом излучения.

Для оценки возможности практического получения нанопорошков Al_2O_3 были использованы энергия импульсов 52 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 50 двоянных импульсов на одну точку в течении 10 минут. Анализ получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон стеклянной кюветы), проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max. Изображения наночастиц и агломератов наночастиц, синтезированных при воздействии двоянных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава АД1, приведены на рисунке 1, б.

Образование нанопорошков оксида алюминия с минимальным размером частиц (размером 10-40 нм) достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного турбулентного перемешивания образующихся продуктов на выходе из сопла. При этом интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы.

Таким образом, при двухимпульсной абляции мишени сериями из 50 последовательных двоянных импульсов и интервалах между импульсами

$\Delta t \approx 10-12$ мкс достигается максимальное увеличение концентрации нанопорошков оксида алюминия. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий вносит взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. При увеличении количества импульсов в серии выше определенного уровня (50-60) скорость процессов образования оксидов и нитридов алюминия уменьшается примерно в 4-5 раз, что связано с возможным изменением формы, а именно глубины канала. Нанопорошки оксида алюминия преимущественно имеют размер 30-35 нм. Частицы собраны в агломераты, имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ Al ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА СПЛАВ АД1 СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

*Воропай Е.С.¹, Баззал Х.¹, Алексеенко Н.А.²,
Коваленко М.Н.¹, Чинь Н.Х.³, Зажогин А.П.¹*

¹ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

² ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск, Беларусь

³ Виньский университет, Винь, Вьетнам

zajogin_an@mail.ru

Нанопорошковые технологии являются одними из самых распространенных направлений в нанотехнологиях. Получаемые с их помощью НП, находят применение в электронике, медицине, биологии, химическом катализе и других областях науки и техники, а также используются для конструирования объемных изделий.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al для использования в технологиях получения нанокерамик.

Динамика процессов образования нанопорошков оксидированного Al исследовалась методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии на приборе LSS-1 при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав типа АД1 от энергии (20-60 мДж) при временном интервале между сдвоенными импульсами равном 10 мкс в атмосфере воздуха. Размер точки фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм.

Динамика образования нанокластеров Al исследована по поступлению вещества в плазму при воздействии серий из 50 сдвоенных лазерного импульсов на точку. В качестве примера на рисунке 1, а приведены зависимости интенсивности компонентов лазерной плазмы от количества импульсов в серии, для энергии импульсов 53 мДж. На рисунке 1, б приведен снимок кратера микроканала после серии из 10 последовательных импульсов.

При сопоставлении графиков на рисунке 1, а видна хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос AlO и существенным уменьшением интенсивности линии Al III (452,92 нм). В то же время интенсивность линий ионов Al II (466,3 нм) постепенно увеличивается.

Наибольшая интенсивность линий, принадлежащих ионам Al III, наблюдается в интервале 1-15 импульсов, в то время как молекулы субоксида AlO начинают эффективно образовываться, начиная с 7-10 импульса. При меньшем числе импульсов (от 0 до 7) образование

продуктов значительно меньше, что может объясняться эффективным удалением частиц из пока еще мелкого кратера за счет конвективных потоков воздуха.

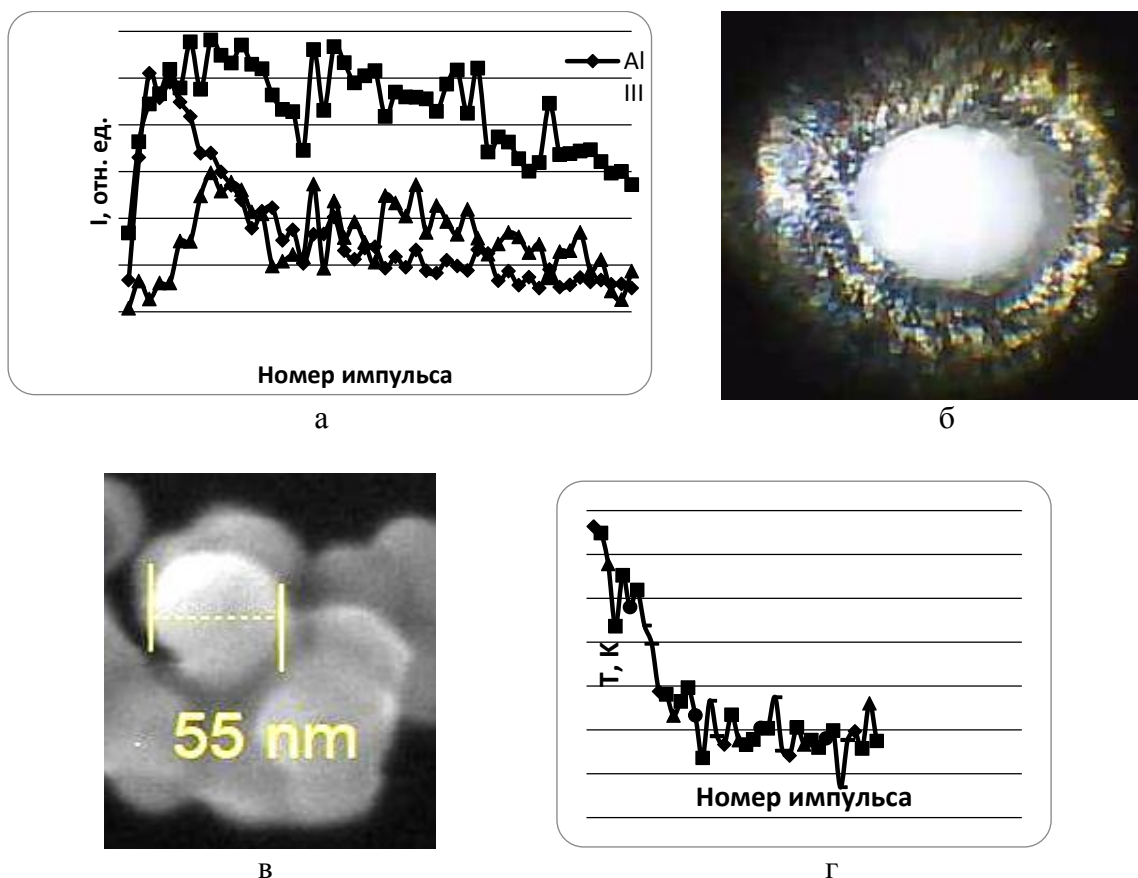


Рисунок 1. а – Зависимость интенсивности линий ионов $Al\ II$ (466,3 нм), $Al\ III$ (452,92 нм), и полосы AlO (484,22 нм) от номера импульса; б – снимок кратера микроканала; в – изображения наночастиц и агломератов; г – температура в области ионов $Al\ III$

При увеличении количества импульсов в серии выше определенного уровня (10-20) интенсивность линий ионов $Al\ III$ уменьшается примерно в 5 раз, что связано с активным взаимодействием их с молекулами и атомами воздуха на выходе из микросопла и изменением формы канала.

Следует отметить, что при использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образовавшихся при воздействии на поверхность объекта излучения первого импульса, вторым импульсом излучения.

В режиме высоких плотностей мощности наносекундного лазерного излучения вокруг кратера, как это видно на рисунке 1, б, формируются застывшие капли расплавленного материала мишени и бруствер.

Для оценки возможности практического получения НП Al были использованы энергия импульсов 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 15 сдвоенных импульсов на одну точку, в течение 10 минут. Суммарное количество точек 100. Изображения наночастиц и агломератов наночастиц, синтезированных при воздействии

сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава АД1, приведены на рисунке 1, в. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

Сферическая форма наночастиц, полученных в экстремальных условиях, указывает, что частицы при охлаждении определённое время находятся в жидком состоянии и испытывают громадное давление за счёт Лапласова сжатия. В таком состоянии поры, пустоты и прочее выдавливается на поверхность частицы. Единственным типом дефектов наночастиц, сформированных в экстремальных условиях, являются смещения атомов относительно положения равновесия. Проведенная оценка температуры методом Орнштейна в области плазмы с максимальным содержанием ионов Al III дали значения в интервале 30000-21000 К (см. рисунок 1, г). Хорошо видно, что высокая температура при первых нескольких импульсах, заметно понижается по мере углубления кратера и далее остается практически постоянной. Наблюдаемая агломеризация наночастиц Al обусловлена в первую очередь термодинамической нестабильностью наночастиц металла.

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ Al ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА СПЛАВ АД1 СЕРИЯМИ РАСФОКУСИРОВАННЫХ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

*Воропай Е.С.¹, Баззал Х.¹, Алексеенко Н.А.², Коваленко М.Н.¹,
Патапович М.П.¹, Чинь Н.Х.³, Зажогин А.П.¹*

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск, Беларусь

³Виньский университет, Винь, Вьетнам

zajogin_an@mail.ru

Лазерная абляция твердых тел наносекундными импульсами умеренной интенсивности используется во многих научных и практических приложениях. При наличии мощных лазеров изменениями количества вещества, поступающего в абляционную плазму, можно управлять за счет увеличения площади лазерного пятна на поверхности с одновременным уменьшением плотности потока излучения q .

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции расфокусированными лазерными пучками сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al для использования в технологиях получения нанокерамик.

Динамика процессов образования нанопорошков оксидированного Al исследовалась методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии на приборе LSS-1 при воздействии серий последовательных расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав типа АД1 от энергии (20-60 мДж) при временном интервале между сдвоенными импульсами равном 10 мкс в атмосфере воздуха. Методически расфокусировка достигается механическим перемещением образца вдоль оптической оси спектрометра LSS-1 относительно фокуса лазерного луча на расстояние Δf – параметр расфокусировки. В зависимости от положения образца относительно фокуса лазерного луча выделяют три типа расфокусировки: нулевая ($\Delta f=0$), положительная ($\Delta f>0$) и отрицательная ($\Delta f<0$). Размер точки точной фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм.

Динамика образования нанокластеров Al исследована по поступлению вещества в плазму при воздействии серий из 50 сдвоенных лазерных импульсов на точку. В качестве примера на рисунке 1а приведены зависимости интенсивности компонентов лазерной плазмы от количества импульсов в серии, для энергии импульсов 53 мДж. На рисунке 1б и 1в приведен снимок кратера микроканала при расфокусировке на 4 мм и – 4 мм, соответствующих максимальным интенсивностям Al III и Al II.

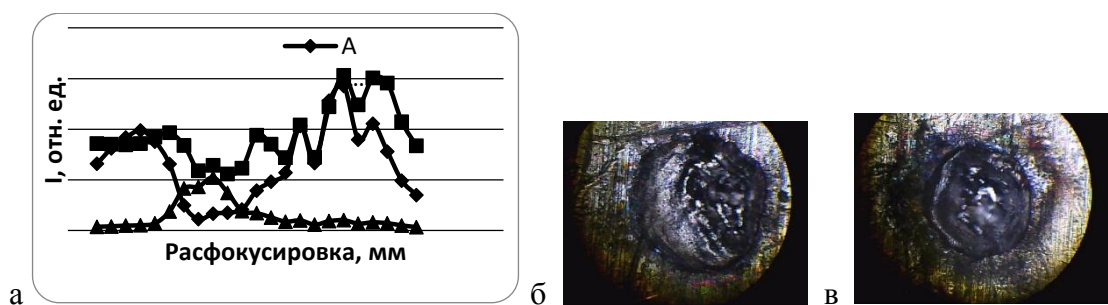


Рисунок 1. а – Зависимость интенсивности линий ионов $Al\ II$ (466,3 нм), $Al\ III$ (452,92 нм), и полосы AlO (484,22 нм) от номера импульса; б – снимок кратера микроканала $\Delta f = 4$ мм; в – снимок кратера микроканала $\Delta f = -3$ мм

При сопоставлении графиков на рисунке 1а видна хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос AlO и существенным уменьшением интенсивности линии $Al\ III$ (452,92 нм) при точной фокусировке. При расфокусировке интенсивность линий ионов $Al\ III$ (452,92 нм) и $Al\ II$ (466,3 нм) постепенно увеличивается. Уменьшение количества AlO может объясняться эффективным удалением частиц из мелкого кратера за счет конвективных потоков воздуха.

Существенное влияние на процесс выброса конденсированной фазы должны оказывать мелкомасштабные неоднородности давления паров на поверхности расплава. Мелкомасштабные неоднородности давления паров могут возникать вследствие пространственной неоднородности исходного излучения.

Начиная с плотностей потока, которым соответствует внутренняя энергия пара, превышающая теплоту испарения, картина действия света на поглощающие тела существенно изменяется. Возрастание температуры пара приводит к ионизации и быстрому росту коэффициента поглощения. В результате происходит экранирование поверхности твердого тела; при этом внутренняя энергия образующейся плазмы еще более возрастает. Это приводит к тому, что гидродинамическое движение плазмы начинает играть важную роль. При достаточно высокой плотности потока излучения образование слоя плазмы у поверхности твердого тела занимает относительно малое время; после этого весь ход процесса контролируется взаимодействием света с плазмой. Существенное влияние на процесс выброса конденсированной фазы должны оказывать мелкомасштабные неоднородности давления паров на поверхности расплава.

Рассмотренная неустойчивость фронта испарения проявляется при равномерном облучении мишени и причиной ее служит какая-либо неоднородность в свойствах вещества мишени. Неустойчивость фронта испарения может возникнуть и за счет неоднородности оптической толщины слоя паров над поверхностью и развиваться по следующей схеме: локальное увеличение оптической толщины слоя до значения $D \gg 1$ ведет к локальному нагреву и увеличению коэффициента поглощения лазерного излучения χ . На участках где $D \ll 1$, происходит интенсивное испарение, которое препятствует локальному разогреву пара, росту степени ионизации и коэффициенту поглощения.

СОСТАВ И СВОЙСТВА ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ СТЕНОЗЕ СОСУДОВ

Голованова О.А., Правильникова Т.И.

*Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, Омск, Россия
golovanoa2000@mail.ru*

В последние десятилетия в мире проявляется устойчивый интерес к процессам биоминерализации. По статистике ВОЗ ежегодно в мире от сердечно-сосудистых заболеваний умирает 17,5 млн. человек. Ишемическая болезнь сердца, инфаркт миокарда и др. – все эти заболевания являются следствием протекания в организме такого процесса, как атеросклеротическое поражение стенок кровеносных сосудов.

Одним из вариантов лечения атеросклероза является шунтирование кровеносных сосудов, т.е. создание обхода сосудистой окклюзии или сужения путем перемещения кровотока с помощью сосудистого протеза. Однако, у этого метода есть недостатки. Со временем внутренние стенки сосудистого протеза обрастают минеральными отложениями, и их приходится удалять и устанавливать повторно.

Цель работы – исследовать отложения изъятые из кровеносных сосудов при стенозе и провести синтез их аналогов

Для проведения эксперимента коллегами из областной клинической больницы города Омска нам было предоставлено 9 образцов сосудов с отложениями, извлеченные во время проведения шунтирования у пациентов с атеросклерозом нижних конечностей (9 пациентам).

Для изучения состава и структуры, полученные кальцификаты, повторно высушивались на воздухе, дополнительно очищались от остатков органической ткани и перетирались в керамической ступке до состояния мелкодисперсного порошка.

По результатам ИК-спектроскопии было решено разделить образцы на две группы. ИК-спектры первой группы образцов идентичны, спектр второй группы имеет аналогичную с спектрами других образцов картину, однако, установлено, что полоса поглощения в области 2300-2370 см⁻¹, выражена намного интенсивнее у образца 9.

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что образцы первой группы имеют схожий состав. Значения пиков, полученных с дифрактограмм этих образцов соответствуют смеси октакальций фосфата, брушита и гидроксилapatита, а фазовый состав второго образца представлен гидроксилapatитом.

На основе проведенных анализов, можно сделать выводы о фазовом составе всех образцов. Установлено, что состав отложений образующихся при стенозе кровеносных сосудов содержит смесь фосфатов кальция, с преобладанием – карбонат гидроксилapatитом В-типа (Ca₅(PO₄, CO₃)₃(OH)).

Таким образом, отложения образующиеся при стенозе кровеносных сосудов представляют собой смесь октакальций фосфата, брушита и карбонат гидроксилapatита В типа.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОДНОВОДНОГО ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ

Голованова О.А.

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
Golovanova2000@mail.ru*

Одноводный оксалат кальция (уевеллит) является распространенным компонентом патогенных минералообразований в разных органах человека. Причины и процесс образования патогенных образований до конца не выяснены и требуют дальнейшего изучения. В этой связи особое значение приобретает необходимость в изучении структуры биоминералов и кинетики процесса кристаллизации в условиях, максимально приближенных к таковым в живых организмах. На основании полученных результатов можно оценить параметры формирования структуры при кристаллизации. Кроме того, выявить факторы, существенно влияющие на характер протекания процесса кристаллизации оксалата кальция, а также предсказать, особенности поведения системы при изменении тех или иных параметров. Цель работы – изучить кристаллизацию одноводного оксалата кальция и установить влияние органических и неорганических добавок на размеры и число кристаллов.

Образцы для исследования получали по разработанной нами методике по уравнению химической реакции $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$. Процесс кристаллизации изучался как в растворах чистого моногидрата оксалата кальция (по данным РФА был получен одноводный оксалат кальция), так и в присутствии добавок ионов магния и аминокислот (глутаминовой ($\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), глицина ($\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$)).

В данном исследовании изучали кристаллизацию одноводного оксалата кальция с помощью оптического микроскопа.

Кристаллизация уевеллита в присутствии глутаминовой кислоты изучалось в диапазоне концентраций 0,0014 – 0,00047 моль/л, получено, что при уменьшении концентрации данной кислоты в 3 раза от физиологического значения происходит образование кристаллов оксалата кальция правильной формы – в виде четырехугольной звезды. Таким образом, глутаминовая аминокислота оказывает ингибирующее действие на процессы роста кристаллов одноводного оксалата кальция, ингибирующее действие данной аминокислоты связано с ее адсорбцией на активных центрах образующихся кристаллов.

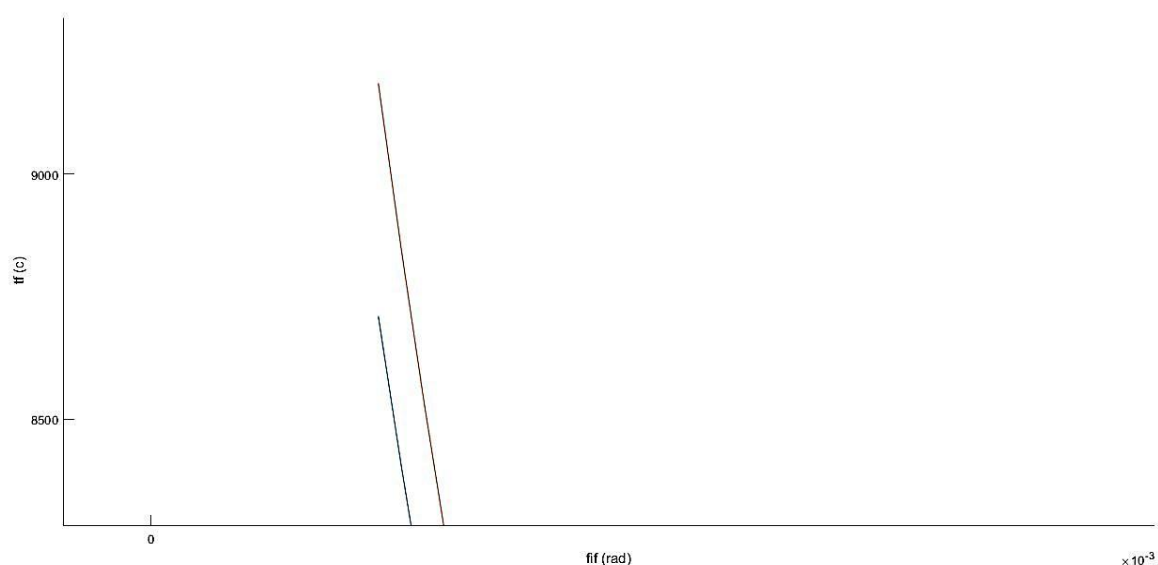
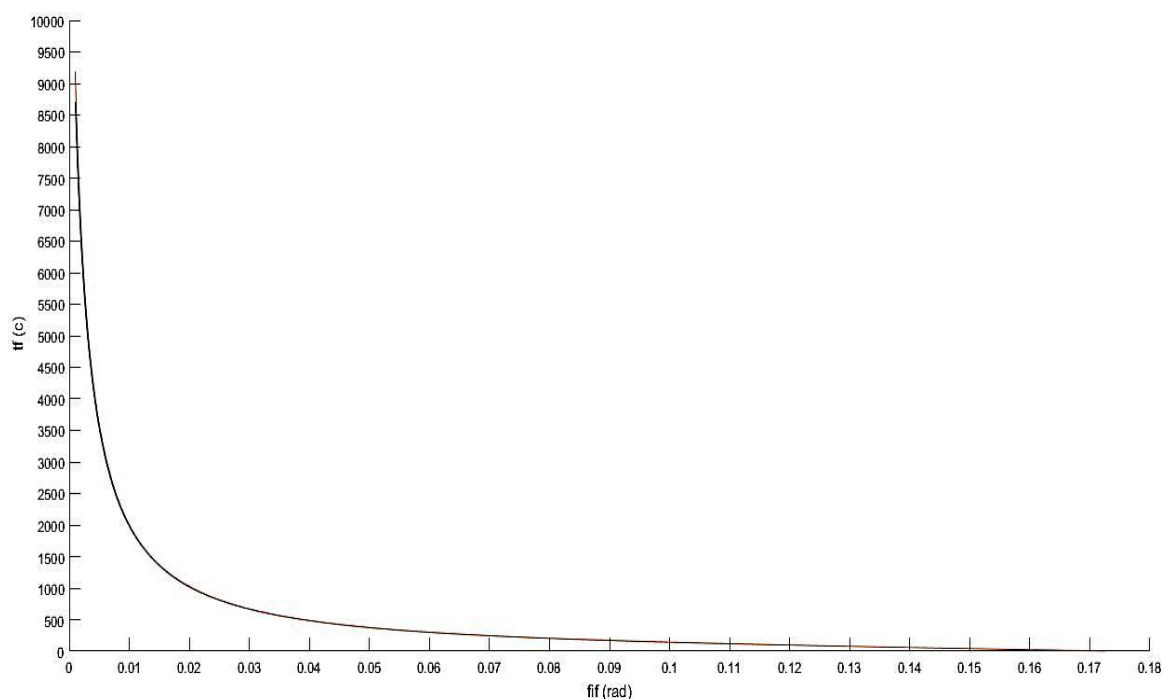
Второй важной аминокислотой является глицин в физиологическом растворе её концентрация максимальна. Получено, что в изучаемом диапазоне концентрация происходит образование кристаллов одноводного оксалата кальция, причем при увеличении концентрации глицина ($C=0,006$ моль/л) и времени 50 часов произошел рост кристаллов в 1,5 раза, относительно тех, которые образовывались первоначально.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ МЕТАЛЛА В КЛИНООБРАЗНОЙ ИЗЛОЖНИЦЕ С УЧЕТОМ КОНВЕКЦИИ, НАГРЕВА ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ И ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Греднев Д.С., Дремов В.В.

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
Макеевка, Украина
d.s.grednev@donnasa.ru*

В предыдущей работе (3), было получено выражение, позволяющее аналитически вычислить время затвердевания определенного участка слитка.



На данных графиках представлены зависимости затвердевания металла в 2-х различных изложницах, керамической (красная линия) и чугунной (желтая линия), при фиксированных значениях для плотности тока ($j=50 \text{ А/м}^2$), а также постоянной скорости конвекции равной $v_r=0,01 \text{ м/с}$.

Как видно из графиков, затвердевание в чугунной изложнице происходит быстрее, на одной и той же радиальной координате.

Аналитическое выражение, для движения фронта затвердевания, одинаковое, а входящие коэффициенты для чугунной и керамической изложниц, отличаются, поэтому кривые на графиках, имеют разное время затвердевания.

Литература

1. Дремов В.В., Недопекин Ф.В. Вариационный и численный методы в теплофизике затвердевающего слитка. Макеевка: ДонНАСА. 2007.
2. Дремов В.В., Калашникова О.А. // «Стародубовские чтения – 2012». 2012. С. 197-201.
3. Греднев Д.С., Дремов В.В. // «Химическая термодинамика и кинетика». 2019. С. 101-102.

СТОРОННИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ С ОКРУЖЕНИЕМ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

*Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., Сморгачев К.Г., Алиханян А.С.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия
gribchenkova@igic.ras.ru*

Существенную проблему при высокотемпературных исследованиях любого рода составляют взаимодействия образцов с материалами контейнеров, ячеек и др. в силу увеличения реакционной способности веществ с температурой. По этой причине выбор материалов для изготовления контейнеров весьма ограничен. В высокотемпературной масс-спектрометрии подбор материала эффузионной камеры становится особенно актуальным при изучении оксидов металлов, которые, как правило, являются труднолетучими соединениями и требуют нагрева свыше 1000 К. Кроме того, в газовой фазе над оксидами в большинстве случаев присутствует кислород, способный окислять тугоплавкие металлы, которые могут использоваться в качестве материалов эффузионных камер Кнудсена. Несмотря на очевидную необходимость, выбор абсолютно инертного материала для эффузионных камер часто оказывается невозможным. В этом случае сторонние взаимодействия исследуемых образцов с материалом камер должны быть идентифицированы, а их влияние на получаемые результаты оценено.

В нашей работе были исследованы взаимодействия оксидов цинка, свинца, индия и олова с эффузионными камерами, изготовленными из платины, кварца, ZrO_2/Al_2O_3 . Кроме того, проанализированы некоторые данные литературы по высокотемпературным масс-спектральным исследованиям. Таким образом, было установлено, что существенное влияние на результаты могут оказывать как растворение компонентов пара в материале камеры, так и взаимодействие с примесями, находящимися в материале камеры, при этом взаимодействие может происходить через газовую фазу и на контактной поверхности. Показано, что платиновые металлы непригодны в качестве материалов камер для исследования оксидов, в паре которых содержится атомарный металл.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ D-МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ АМИНО– И КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гридчин С.Н.¹, Пырзу Д.Ф.², Никольский В.М.³, Шеханов Р.Ф.¹, Туркина Н.С.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

²Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

³Тверской государственный университет, Тверь, Россия

sergei_gridchin@mail.ru

В настоящей работе представлены результаты потенциометрических, спектрофотометрических, вольтамперометрических и калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и образования гомо- и гетеролигандных комплексов цинка(II), меди(II), никеля(II), кобальта(II) и железа(II) в растворах некоторых аминов, аминокислот и комплексонов.

В качестве объектов исследования использованы триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, тетраметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, этилендиамин-N,N'-диянтарная, этилендиамин-N,N'-диглутаровая, имино-N,N-диуксусная, нитрило-N,N,N-триуксусная, аспарагиновая кислоты, аспарагин, валин, аланин, глицин, таурин, серин, гомосерин, треонин, аргинин, гистидин, дипиридил, фенантролин, триэтанолламин.

При 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.5 моль/л определены величины констант и тепловых эффектов исследованных равновесий. Полученные результаты сопоставлены с данными для ряда родственных аминокарбоновых соединений. Проанализировано влияние природы и концентрации “фонового” электролита на реализацию протолитических и координационных равновесий. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\lg K^\circ$, ΔG° , ΔH° , ΔS°) соответствующих реакций.

Рассмотрены возможные причины изменения энтальпийного и энтропийного вкладов в устойчивость комплексов в зависимости от строения центрального иона и структуры лиганда (дентатность и способ координации лиганда, наличие гидрофобных и гидрофильных заместителей, особенности сольватации цвиттер-ионов, степень гидратации исходных реагентов и продуктов реакции, возможность вхождения молекул воды во внутреннюю координационную сферу центрального иона).

Определены термодинамические параметры реакций присоединения ряда аминокислот к иминодиацетатам и нитрилотриацетатам кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II). Найденные величины $\lg K$, ΔG , ΔH , ΔS реакций образования гетеролигандных комплексов проанализированы и обсуждены в сравнении с соответствующими параметрами формально аналогичных реакций образования однородных по лиганду комплексов.

Результаты сопоставлены с данными для некоторых родственных соединений (аминокислот, комплексонов, дипептидов и диаминов), исследованных в нашей лаборатории ранее при идентичных экспериментальных условиях.

Исследованы процессы электроосаждения сплавов цинка с никелем, кобальтом и железом на сталь 08КП. Проанализировано влияние конкурирующих равновесий комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия в растворах амина- и карбоксилсодержащих соединений на электрохимические процессы, протекающие на поверхности электрода. На основании результатов настоящего исследования и выполненных ранее [1-5] исследований растворов некоторых карбоновых кислот, аминов, аминспиртов, аминокислот и комплексонов разработаны комплексные электролиты для получения гальванических сплавов цинк-никель, цинк-кобальт и цинк-железо. Осаждаемые покрытия обладают хорошими механическими и антикоррозионными свойствами.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0009). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Литература

1. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Мокрецов Н.Е. Патент РФ № 2712582. Электролит для электроосаждения цинк-железных покрытий. Оpubл. 29.01.2020, Бюл. № 4.
2. Беляева Е.В., Никольский В.М., Гридчин С.Н. Патент РФ № 2627319. Электролит для осаждения цинк-никелевых покрытий. Оpubл. 07.08.2017, Бюл. № 22.
3. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Шеханова Я.Р. Патент РФ № 2603526. Электролит для электроосаждения цинк-никелевых покрытий. Оpubл. 27.11.2016, Бюл. № 33.
4. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Патент РФ № 2569618. Электролит для электроосаждения цинк-кобальтовых покрытий. Оpubл. 27.11.2015, Бюл. № 33.
5. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Патент РФ № 2511727. Щелочной электролит для электроосаждения цинк-никелевых покрытий. Оpubл. 10.04.2014, Бюл. № 10.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ D-КСИЛОЗЫ И D-ЛАКТОЗЫ ДО СООТВЕТСТВУЮЩИХ ПОЛИОЛОВ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Ru/СПС MN 100

Григорьев М.Е., Манаенков О.В., Бровко Р.В.

*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
GE.Max2015@yandex.ru, ovman@yandex.ru, RomanVictorovich69@mail.ru*

Реакции гидрирования имеют большое значение для получения промышленно значимых продуктов. Примером гидрирования является процесс получения различных полиолов в промышленных масштабах, из соответствующих моно- и дисахаридов или их смесей [1–3]. Полиолы широко используются в химической и пищевой промышленности. Они входят в состав пищевых продуктов, зубных паст, косметических изделий, из них получают различные химические вещества (низкомолекулярные гликоли, нитросорбит, синтетические смолы и др.). Гидрирование моно- и дисахаридов осуществляется на сегодняшний день с использованием различных гетерогенных катализаторов (никелевых), которые не всегда обладают высокой химической стойкостью – это приводит к быстрой дезактивации катализатора и загрязнения раствора полиола ионами каталитически активного металла или продуктами разрушения носителя [4]. Для повышения активности катализаторов на основе Ni часто применяют различные промоторы (бор, хром, молибден, олово, железо, фосфор). Однако металлы-промоторы сами могут переходить в раствор. Поэтому, актуальной задачей является разработка гетерогенных катализаторов, обладающих высокой стабильностью, для эффективного проведения процесса гидрирования углеводов.

Гидрирование D-ксилозы и D-лактозы до соответствующих полиолов было осуществлено с использованием гетерогенного рутениевого катализатора (3 %Ru/СПС MN 100). Процесс проводился в трубчатом реакторе (реактор проточного типа) заполненном шарикообразными гранулами твердого катализатора. Обогрев реактора осуществлялся теплоносителем подаваемым в рубашку реактора. Перед входом в реактор, заполненный катализатором, водный раствор моно– или дисахаридов смешивался с газообразным водородом. Получаемый в ходе реакции гидрирования катализат анализировали с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В ходе кинетических экспериментов было установлено, что данный катализатор обладает большой активностью и селективностью. При этом на процесс гидрирования сильное влияние оказывала температура. При гидрировании ксилозы увеличение температуры от 103 до 120 °С отрицательно сказывалась на селективность по ксилиту, которая уменьшалась с 96 до 91%, а при гидрировании лактозы повышение температуры от 100 до 130 °С приводило к резкому снижению селективности по лактиту с 98 до 38%, что связано с проходящим

параллельно процессом – гидролизом лактозы и гидрированием полученных моносахаридов. Уменьшение отрицательного воздействия температуры на селективность можно добиться путем повышения не температуры, а давления при постоянной температуре проведения процесса.

При варьировании концентрации раствора ксилозы, лактозы и скорости потока, установлено, что повышение концентрации раствора и увеличение скорости потока раствора отрицательно сказываются на конверсию ксилозы и лактозы, при этом селективность по ксилиту и лактиту изменяется незначительно.

Полученный после проведения всех опытов на реакторе непрерывного типа катализат был исследован методом атомно-абсорбционного анализа на наличие рутения. По данным анализа рутений в катализате находится в следовых количествах, что указывает на высокую стойкость гетерогенного катализатора к процессу химической и физической дезактивации.

При осуществлении анализа катализатора методом РФА установлено, что в процессе проведения экспериментов практически не происходит личинга активного металла. Относительное уменьшение массового содержания Ru в отработанном катализаторе (после проведения опытов по гидрированию ксилозы) составляет 0,03 мас.% по сравнению с исходным катализатором, и 0,08 мас.% (после проведения опытов по гидрированию лактозы). При этом не происходит уменьшение активности катализатора при его повторном использовании в процессе жидкофазного гидрирования ксилозы и лактозы до ксилита и лактита соответственно, что указывает на высокую стабильность катализатора 3% Ru/СПС MN 100.

Работа была выполнена в рамках проекта 19-08-00419 финансируемого РФФИ.

Литература

1. Bär A. Sugaralcohols: xylitol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2003. P. 34.
2. Mikkola J., Vainio H., Salmi T., Sjöholm R., Ollonqvist T., Vayrynen J. Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol // Applied Catalysis A: General. 2000. Vol. 196. Pp. 143-155.
3. Zhang J., Wu S., Liu Y., Li B. Hydrogenation of glucose over reduced Ni/Cu/Al hydrotalcite precursors // Catalysis Communications. 2013. Vol. 35. Pp. 23-26.
4. Tathod A., Kane T., Sanil E.S., Dhepe P.L. Solid based supported metal catalysts for the oxidation and hydrogenation of sugars // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014. Vol. 388. Pp. 90-99.

ПОЛУЧЕНИЕ БИФЕРМЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГЛЮКООКСИДАЗЫ И ПЕРОКСИДАЗЫ

*Гребенникова О.В., Балакшина Д.В., Сульман А.М.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
E-mail: omatveevatstu@mail.ru*

Глюкозооксидаза (КФ 1.1.3.4) и пероксидаза корня хрена (КФ 1.11.1.7) – это окислительно-восстановительные ферменты, которые успешно могут применяться для создания биосенсоров, в синтезе биологически активных соединений, биоремедиации и др. [1]. В присутствии глюкооксидазы глюкоза способна окисляться до глюконолактона и восстанавливать кислород до пероксида водорода. Последний способен окислять 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиозолин-6-сульфоукислоты)диаммониевую соль в присутствии пероксидазы. В результате этого окисления получается продукт, который можно определять с помощью колориметрии. Каскад этих реакций предполагает совместное использование глюкооксидазы и пероксидазы для синтеза биокатализатора, который можно использовать для получения глюкозного биосенсора [2] и в процессе биоремедиации [3].

В данной работе исследовалась биокаталитическая система на основе глюкооксидазы и пероксидазы в двух последовательных реакциях – окислении D-глюкозы и 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиозолин-6-сульфоукислоты)диаммониевой соли. Оптимальным значением рН при использовании нативных форм ферментов является 7.2. При больших значениях рН, возможно происходит денатурация белковых молекул ферментов.

Одной из проблем применения ферментов в качестве катализаторов является их иммобилизация на твердом носителе для увеличения термостабильности, простоты разделения катализатора и реакционной смеси и для обеспечения возможности многократного использования гетерогенной системы. В данной работе мультиферментная система была иммобилизована на магнитные наночастицы. После иммобилизации на магнитные наночастицы рН оптимум сдвинулся до 6.5, что возможно, связано с изменением белковой конформации ферментов после иммобилизации.

Биокаталитические системы на основе оксидоредуктаз можно применять для создания биосенсоров для обнаружения глюкозы, а также для очистки сточных вод от токсичных фенольных соединений.

Литература

1. Тихонов Б.Б., Сульман Э.М., Стадольникова П.Ю., Сульман А.М., Голикова Е.П., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. № 1. С. 59-72.
2. Dai Z., Bao J., Yang X., Ju H. // Biosens. Bioelectron. 2008. Vol. 23. Pp. 1070-1076.
3. Phuoc L.T., Laveille P., Chamouveau F., Renard G., Drone J., Coq B., et al. // Dalt. Trans. 2010. Vol. 39. Pp. 8511-8520.

ПОСТРОЕНИЕ КРИВОЙ НАМАГНИЧИВАНИЯ ОБРАЗЦА $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ТРАНСФОРМАЦИИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ

Дунаева Г.Г., Карпенков А.Ю.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
galina_dunaeva98@mail.ru

Анализ магнитной доменной структуры позволяет осуществлять оценку локальных микромагнитных параметров, что особенно существенно для поликристаллических образцов. [1].

Объектом исследования было выбрано соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Монокристаллы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ выращивались раствор-расплавным методом (the reactive flux method) с использованием избытка Nd в качестве раствора. Сплав $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{70}\text{B}_5$ был получен из высокочистых металлов в индукционной печи в атмосфере чистого аргона. Полученный слиток был расколот и из него извлечено несколько зерен размером 2 мм.

На базе металлографического микроскопа Neophot-30 был создан программно-аппаратный комплекс, позволяющий в автоматическом режиме управлять величиной магнитного поля в зазоре электромагнита и регистрировать изображения доменной структуры исследуемых образцов.

На рисунке 1 а, б представлены микрофотографии ДС образца $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в форме сегмента сферы.

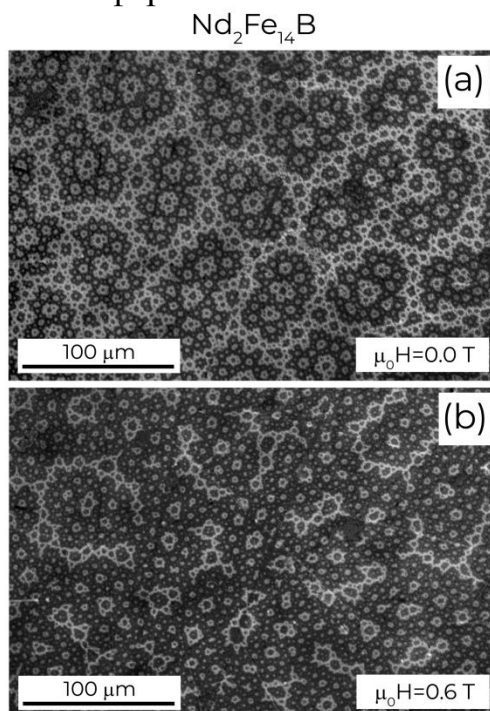


Рисунок 1. Микрофотографии поверхностной доменной структуры монокристалла $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на базисной плоскости при (а) нулевом магнитном поле и (б) поле 0,6 Тл

Поскольку при изменении внешнего магнитного поля происходит рост доменов одного знака, то соответственно количество пикселей,

относящихся к заданному цвету также изменяется. Определяя границу оттенка пикселей, используя метод Оцу, можно было рассчитывать процентное содержание пикселей доменов одного знака, к общему количеству пикселей фотографии.

Измерения намагниченности монокристалла $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ проводились в вибрационном магнитометре (ВМ) с точностью более $\pm 0,01 \text{ Ам}^2/\text{Г}$, что позволило измерить образцы сегмента сферы массой 5-15 мг, получаемого после полировки исходного образца. На рисунке 1(с) представлены кривые намагничивания, полученные двумя независимыми методами методом вибрационного магнитометра (ВМ) и на основе анализа изображений доменной структуры.

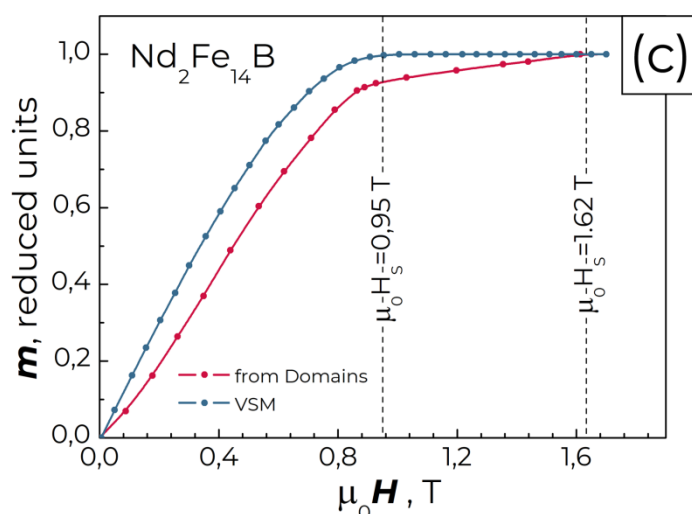


Рисунок 1(с) Кривые намагничивания монокристалла $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученные с помощью ВМ и магнитооптического магнитометра

Как видно, ход кривых отличается: поле насыщения для объема образца не совпадает с полем насыщения поверхности: 0,95Тл и 1,62 Тл, соответственно.

Данная работа выполнена на оборудовании лаборатории магнитных материалов Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием Тверского государственного университета. Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007).

Литература

1. Пастушенков Ю.Г. Магнитная доменная структура. Количественный анализ микромагнитных параметров. Тверь: ТвГУ. 2007. 151 с.
2. Карпенков А.Ю., Дунаева Г.Г., Ракунов П.А., Семенова Е.М. Метод анализа процессов перемагничивания магнетиков по изображениям магнитной доменной структуры // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. Вып. 10. С. 338-344.

КОРРЕЛЯЦИЯ ИНДЕКСОВ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ И КИНЕТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ РЕАКЦИИ РАСПАДА ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА

Заречная О. М., Тюрина Т. Г.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина
t_tiurina@mail.ru

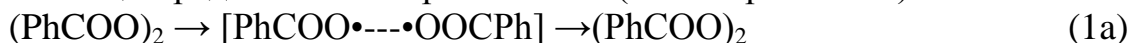
Для полуколичественного исследования реакционной способности органических соединений хорошо зарекомендовала себя методология индексов реакционной способности (ИРС), основанная на концептуальной теории функционала плотности (CDFT) [1]. К глобальным ИРС относят электронный химический потенциал (μ), химическую жесткость (η), индекс электрофильности (ω), максимальное количество электронов, которое может получить электрофил (ΔN) [2]. Хотя ИРС предсказывают реакционную способность частиц в основном равновесном состоянии, они могут коррелировать с кинетическими и/или термодинамическими параметрами [3].

Нами была предпринята попытка сопоставить ИРС индивидуальных молекул (таблица 1) с активационными параметрами реакции распада пероксида бензоила в среде некоторых мономеров или растворителей. Квантово-химические расчеты проводили на уровне B3LYP/6-31+G(d).

Таблица 1. Глобальные ИРС и энергия активации Гиббса реакции (1)

Соединение	μ , эВ	2η , эВ	ω , эВ	ΔN	ΔG^\ddagger
Пероксид бензоила (ПБ)	-4,71	8,39	2,64	-	154,8
N-винилпирролидон (ВП)	-3,71	9,33	1,48	-0,056	185,8
N-метилпирролидон (МП)	-3,86	10,01	1,49	-0,046	181,9
Метилметакрилат (<i>mp</i> -ММА)	-4,67	10,27	2,12	-0,002	185,2
Ацетонитрил (АцН)	-5,60	13,21	2,38	0,042	175,2
Малеиновый ангидрид (МА)	-6,17	9,61	3,96	0,081	172,5

Первым элементарным шагом стадии инициирования, предшествующей собственно распаду, является реакция (1) образования-рекомбинации радикальной пары в клетке (О–О скрамблинг):



Реакции (1a) и (1b) моделируют внутриклеточный гомолиз ПБ в изолированном состоянии и в присутствии одиночных молекул исследуемых мономеров или растворителей (M), образующих с ПБ комплексы с нековалентными взаимодействиями. Рассмотрена также реакция распада (2), протекающая с отрывом атома Н от молекулы мономера (растворителя):



Полученные данные показывают, что участие любой из молекул в

реакции (1b) повышает барьер ΔG^\ddagger (понижает скорость) рекомбинации радикалов PhC(O)O• в клетке (таблица 1), что должно увеличить долю свободных радикалов, способных покинуть клетку и участвовать в стадии инициирования.

Сопоставление величин ИРС с активационными и термодинамическими параметрами реакций (1b) и (2) показало, что в ряде случаев обнаруживается линейная корреляция между ними и величинами ΔH^\ddagger (или ΔH) (таблица 2.)

Таблица 2. Параметры зависимости $\Delta H = ax + b$ для реакций (1b) и (2)

x	ΔH^\ddagger реакции скрамблинга (1b)		Реакция присоединения (2)			
			ΔH^\ddagger		ΔH	
	a	R ²	a	R ²	a	R ²
μ	5,9	0,866	-57,2	0,977	-23,0	0,9585
2η	-3,4	0,974*	нет корреляции			
ω	-5,4	0,668	106,2	0,966*	42,2	0,922*
ΔN	-107,0	0,848	0,848	0,974*	443,4	0,945*

* В зависимость не входит точка для МА

Как следует из данных таблицы 2, для реакции (1b) величина ΔH^\ddagger линейно снижается в ростом химической жесткости η , другие параметры ИРС дают невысокую степень корреляции. Для величин ΔH^\ddagger (ΔH) реакции (2) наблюдается обратный эффект, они хорошо коррелируют со всеми ИРС, за исключением η .

Соответствие $\ln k_d$ (k_d – экспериментально определенная величина константы распада ПБ в среде указанных соединений) расчетным параметрам ΔG^\ddagger (или ΔG), как и η этих соединений не наблюдается, а для остальных ИРС отмечается линейная корреляция ($R^2 = 0,82 \div 0,75$).

В то же время с использованием эмпирического параметра $\Delta N'_{вз} = (\mu_{вр} - \mu_M) / 2(\eta_{вр} - \eta_M)$, где $\mu_{вр}$, $\eta_{вр}$ и μ_M , η_M – химические потенциал и жесткость молекул ПБ и другого соединения, соответственно, найдено:

$$\ln k_d = 6,49 \Delta N'_{вз} - 12,1; R^2 = 0,982$$

Кроме того, для рассмотренных мономеров и растворителей получено уравнение многопараметровой линейной корреляции:

$$\ln k_d = - (145 \times 2\eta + 693 \times \mu + 833 \times \omega + 76 \times \Delta N)$$

Таким образом, показана возможность корреляции значений ИРС как с полученными в расчете величинами энтальпии активации и реакции, так и с экспериментальным кинетическим параметром – константой распада.

Литература

1. Parr RG., Szentpály L., Liu S. Electrophilicity Index // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 121 (9). Pp. 1922-1924.
2. Chatterjee A. Application of Reactivity Indices Within Density Functional Theory to Rationale Chemical Interactions // Applications of Density Functional Theory to Chemical Reactivity. (Structure and Bonding). 2012. Vol. 149. Pp. 159-186.
3. Fuentealba P., David J., Guerra D. Density functional based reactivity parameters: Thermodynamic or kinetic concepts? // J. Molecular Structure. 2010. Vol. 943 (1-3). Pp. 127-137.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭНЕРГИИ

Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Демко Я.В.

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина*

zaritovski@gmail.com, likakot@yandex.ru

Наблюдаемая в последние десятилетия тенденция приоритетного развития микроволновых (МВ) методов синтеза в немалой степени способствовала интенсификации исследований твердофазных процессов преобразования углеродных материалов, приводящих к образованию ряда уникальных наноструктур, особое место среди которых принадлежит углеродным нанотрубкам (УНТ). Использование микроволнового излучения для процессов синтеза УНТ, предполагает ряд преимуществ (однородное и объемное селективное нагревание, высокая скорость поставки тепловой энергии в реакционную среду), которые характеризуют микроволновый синтез как один из самых энергосберегающих и, с учетом расширившейся сырьевой базы за счет вовлечения в процесс твердых углеродных материалов – предшественников, определяет целесообразность исследований в данном направлении.

Проведена серия экспериментов по микроволновому синтезу углеродных наноструктур с использованием смесей материалов-преобразователей микроволновой энергии, доноров углерода (полипропилен, полистирол, гуминовые кислоты) в различных весовых соотношениях в присутствии железных или кобальтовых катализаторов. СЭМ – и ПЭМ – микрофотографии продуктов МВ-обработки смеси графита с ферроценом приведены на рисунке 1. Установлено, что кратковременная обработка смеси компонентов на воздухе микроволновым излучением частотой 2450 МГц при мощности 1000 Вт сопровождается эффективным разогревом, вплоть до образования плазмы.

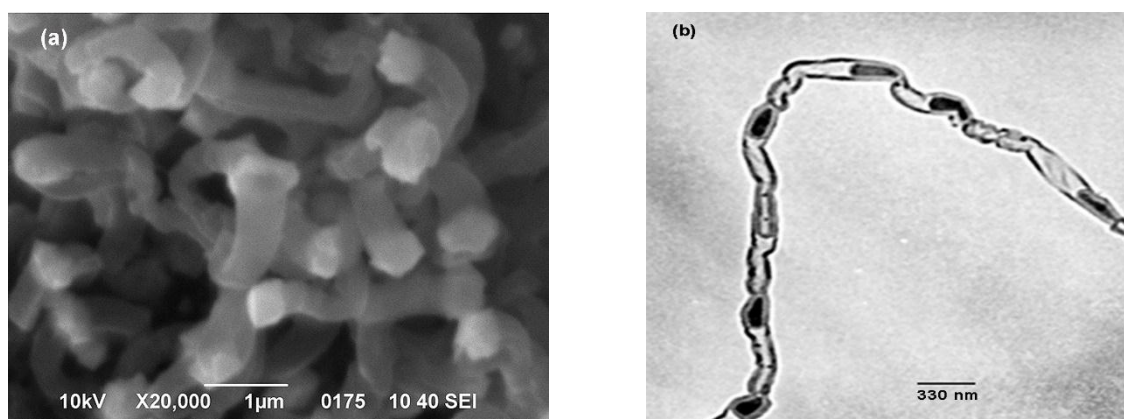


Рисунок 1. СЭМ – (а) и ПЭМ-микрофотографии (б) продуктов МВ-обработки смеси графита с ферроценом

В результате образуются углеродные наноструктуры, среди которых, согласно данным просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) микроскопии, присутствуют УНТ на поверхности материала-сусцептора (углеродных нановолокнах), многостенные углеродные нанотрубки со «спичечной» морфологией в виде спутанных жгутов, закапсулированные в углеродные сферы частицы катализатора и другие углеродные образования.

При использовании в качестве доноров углерода гуминовых кислот и полистирола в продуктах реакции обнаружены многостенные углеродные трубки большого диаметра (132 – 165 нм) с толщиной стенки около 33 нм, которые могут быть отнесены к «гигантским» (рисунок 2).

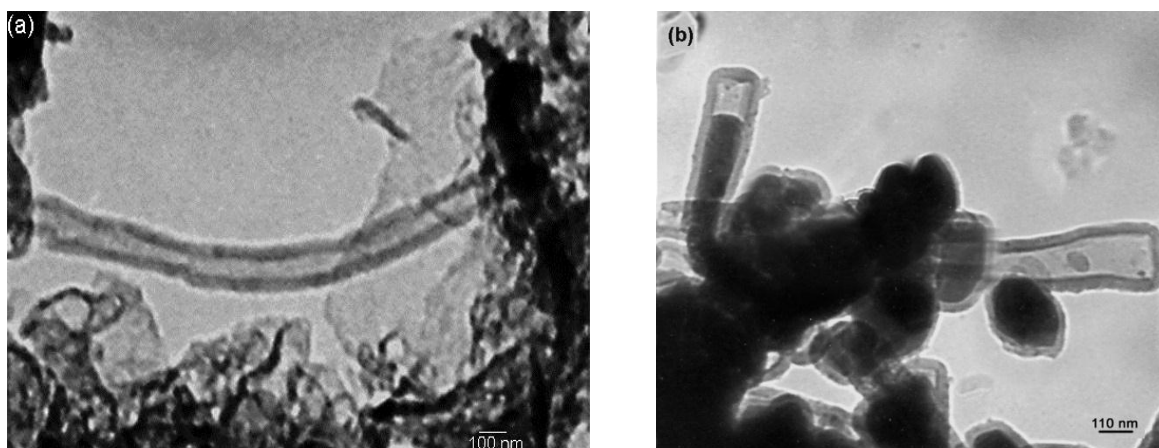


Рисунок 2. ПЭМ-микрофотография продуктов МВ-синтеза (x30000); источники углерода: (a) – полистирол, (b) – гуминовые кислоты

Они представляют самостоятельный интерес ввиду их уникальных физико-химических свойств. Известно, что их плотность соответствует плотности углеродной нанопены (порядка 10 мг/см), прочностные характеристики превышают аналогичные для углеродного и кевларового волокна ~ в 30 раз, их электропроводность на порядок больше, чем у волокон из многостенных углеродных нанотрубок и растет с увеличением температуры [1].

Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о практической целесообразности использования микроволнового метода для синтеза углеродных наноструктур, которые могут быть использованы для изготовления многокомпонентных и многомерных нанокомпозитов, газовых датчиков, наноструктурированных катализаторов и пр.

Литература

1. Tang Y., et all. Giant nanotubes loaded with artificial peroxidase centers: self-assembly of supramolecular amphiphiles as a tool to functionalize nanotubes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. Pp. 3920-3924.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА, ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ O–N ДЛЯ РЯДА АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ

Егоров Д.Л., Храпковский Г.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Казань, Россия

egorovdl2015@yandex.ru

Современные квантово-химические методы широко применяются для изучения C- и N-нитросоединений [1, 2], однако для O-нитросоединений расчетных и экспериментальных данных значительно меньше, что делает актуальным дополнительное теоретическое изучение алифатических нитратов и нитритов. В нашей работе с использованием различных квантово-химических методов изучена геометрия, и для оптимальных конформаций простейших алифатических нитратов и нитритов определены энтальпии образования соединений C₁-C₄, радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связей O–NO₂ и O–NO, и рассчитаны энергии диссоциации этих связей.

Расчетные данные по геометрическим параметрам CONO₂-группы алифатических нитратов показывают, что изменение геометрии в ряду передается использованными в работе методами практически одинаково. Сравнение геометрических параметров групп, присоединенных соответственно к первичным, вторичным и третичным атомам углерода показывает, что в значениях этих величин наблюдаются существенные различия. Связи C–O в группах с участие первичных атомов углерода короче, а в группах с участием третичного атома углерода – длиннее, чем в соединениях, в которых ONO₂-группа присоединена к вторичному атому углерода. Для изменения длин связей O–N в ряду наблюдается противоположная тенденция.

Основные расчетные значения энтальпий образования соединений и радикалов, полученные в данной работе, представлены в таблицах 1 и 2. Изучение проводилось с использованием различных методов, однако ограничение по объему не позволяет привести все полученные результаты. Поэтому в таблицах представлены результаты только двух методов, которые мы считаем наиболее надежными: сравнение экспериментальных [3] и расчетных данных по энтальпиям образования алкоксильных радикалов, показывает, что ими являются методы G4 и wB97X/Def2TZVPP (по энтальпиям образования алифатических нитратов и нитритов надежные экспериментальные данные отсутствуют).

Анализ данных, полученных для энтальпий образования соединений и радикалов нитратов (таблица 1), показывает, что увеличение в соединениях числа атомов углерода приводит к уменьшению значений энтальпий образования. Среди изомеров наибольшие значения энтальпий образования наблюдаются для соединений, в которых атом кислорода

присоединен к первичному атому углерода, а наименьшие для молекул и радикалов, в которых имеются третичные атомы углерода. Аналогичная тенденция наблюдается и для энергий диссоциации связи O–NO₂.

Таблица 1. Энтальпии образования алифатических нитратов, радикалов, образующихся при разрыве в них связи O–NO₂ и энергии диссоциации этой связи D(O–N) (ккал/моль)

Соединение	Исходные молекулы		Радикалы			D(O–N)	
	wB97X/Def2TZVPP	G4	wB97X/Def2TZVPP	G4	Эксп.	wB97X/Def2TZVPP	G4
CH ₃ ONO ₂	-30.77	-29.79	3.48	4.36	3.49	39.68	41.48
CH ₃ CH ₂ ONO ₂	-38.72	-37.74	-4.56	-3.55	-4.9	39.59	41.52
CH ₃ CH ₂ CH ₂ ONO ₂	-43.23	-42.45	-9.21	-8.59	-9.89	39.45	41.19
CH ₃ CHONO ₂ CH ₃	-44.14	-43.75	-11.87	-11.56	-12.9	37.7	39.52
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ONO ₂	-47.89	-47.41	-13.81	-13.74	-14.7	39.51	41
CH ₃ CHONO ₂ CH ₂ CH ₃	-48.68	-48.92	-16.82	-17.04	-16.59	37.29	39.21
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ ONO ₂	-49.31	-49.53	-15.69	-16.02	-17.9	39.05	40.84
(CH ₃) ₃ CONO ₂	-52.01	-53.47	-19.54	-21.06	-21.7	37.9	39.74
NO ₂	-	-	5.43	7.33	7.9	-	-

Таблица 2. Энтальпии образования алифатических нитритов, радикалов, образующихся при разрыве в них связи O–NO и энергии диссоциации этой связи D(O–N) (ккал/моль)

Соединение	Исходные молекулы		Радикалы			D(O–N)	
	wB97X/Def2TZVPP	G4	wB97X/Def2TZVPP	G4	Эксп.	wB97X/Def2TZVPP	G4
CH ₃ ONO	-14.85	-15.28	3.48	4.36	3.49	38.84	41.09
CH ₃ CH ₂ ONO	-22.45	-23.25	-4.56	-3.55	-4.9	38.4	41.15
CH ₃ CH ₂ CH ₂ ONO	-27.02	-28.1	-9.21	-8.59	-9.89	38.32	40.96
CH ₃ CHONOCH ₃	-26.61	-27.9	-11.87	-11.56	-12.9	35.25	37.79
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ONO	-31.64	-33.01	-13.81	-13.74	-14.7	38.34	40.72
CH ₃ CHONOCH ₂ CH ₃	-33.92	-35.97	-16.82	-17.04	-16.59	37.61	40.38
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ ONO	-33.29	-35.11	-15.69	-16.02	-17.9	38.11	40.54
(CH ₃) ₃ CONO	-37.94	-41.1	-19.54	-21.06	-21.7	38.91	41.49
NO	-	-	20.51	21.45	21.56	-	-

Оценки энергий диссоциации удовлетворительно согласуются с кинетическими значениями энергии активации газофазного распада изученных соединений, протекающего по радикальному механизму.

Литература

1. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука. 1996. 222 с.
2. Храповский Г.М., Шапов А.Г., Николаева Е.В., Чачков Д.В. // Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 980-1021.
3. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука. 2001. С. 213-217.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОТОТИПИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ОБЛАСТЕЙ Т-Х-У ДИАГРАММ

*Ергонов И.Г., Парфенова М.Д., Луцык В.И.
Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия
vluts@ipms.bsnet.ru*

Ошибка [1, 2] в изображении хорошо известной Т-х-у диаграммы, заданной двумя бинарными эвтектическими системами и третьей бинарной системой с непрерывными рядами твердых растворов (состоящей из шести фазовых областей и девяти поверхностей), послужила поводом для ошибки [3] в изображении Т-х-у диаграммы, соответствующей квазитройному разрезу четырехкомпонентной системы (Spatial phase diagram for CsBr–Cs₃ZnBr₅–Cs₂CdBr₄ quasiternary system).

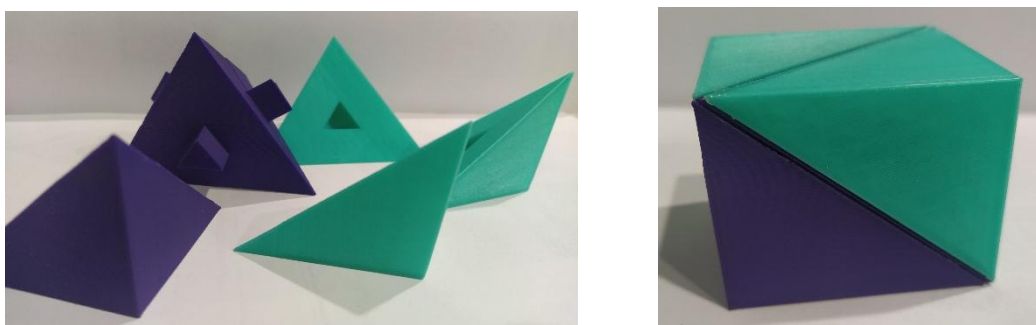


Рисунок 1. Разъемный куб из пяти тетраэдров

Как бороться с ошибками в изображении фазовых диаграмм? Очевидно, надо тщательнее учить и преподавать язык фазовых диаграмм, о котором говорил Фредерик Райнз [4]. Кроме рекомендованных им наглядных пособий, целесообразно использовать и современные технологии прототипирования фазовых областей разборных диаграмм (exploded view of phase regions). Если такой пазл состоит из небольшого числа элементов, их можно снабдить разъемом «паз-шип» (рисунок 1). Можно показывать только типичные фазовые области, объединив остальные в остов (рисунок 2).

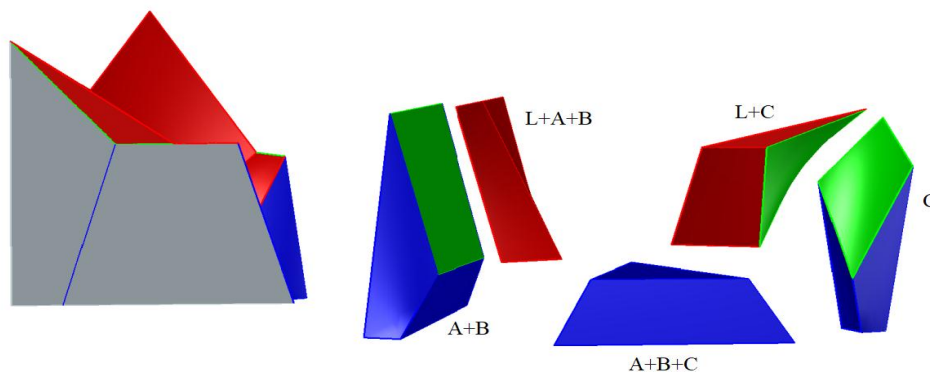


Рисунок 2. 3D пазл эвтектической Т-х-у диаграммы (области А, В, L+A, L+B, L+A+C, L+B+C, A+C, B+C, образуют единый остов)

Для знакомства с Т-х-у диаграммой (рисунок 2), осложняемой двумя полиморфными модификациями компонента В (рисунок 3), в остов

объединяют 11 фазовых областей (без низкотемпературной модификации В1 и области L+В1) и дополняют их элементами пазла В1, L+В1, В, L+В, L+В+В1, В+В1. Остовный элемент такого пазла отделен двумя общими гранями (поверхности сольвуса) от элемента В1 и тремя общими гранями от элемента L+В1.

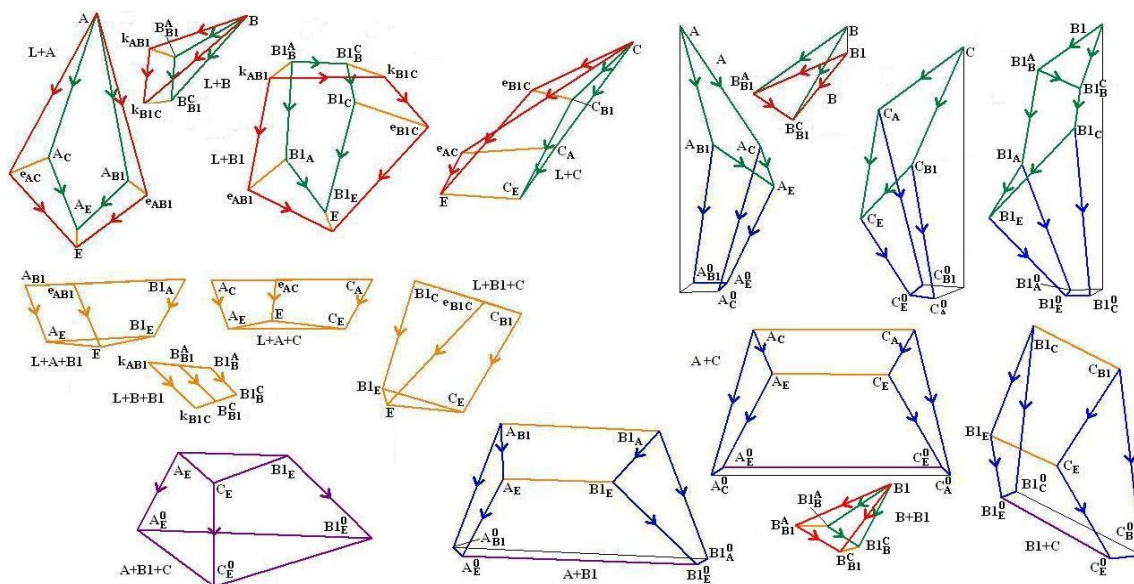


Рисунок 3. Разборные фазовые области T-x-y диаграммы с двумя полиморфными модификациями компонента В

T-x-y диаграмма Ag-Cu-Ni [5] отличается незначительным усложнением от диаграммы с 6 фазовыми областями и 9 поверхностями [1-3]. Дополняющими элементами являются две фазовые области с расслоившейся жидкостью $\{L_1+L_2, L_1+L_2+Cu(Ni)\}$ и двухфазная область Cu+Ni, образующаяся после распада твердого раствора. Тем не менее, на изоплотах такой диаграммы по ошибке изображают трехфазную область Ag+Cu+Ni [6].

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН, проект № 0270-2021-0002.

Литература

1. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1947. 876 с. (фиг. 592, с. 614).
2. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука. 1976. 504 с. (рис. XIX.19, с. 243).
3. Zaitseva I.Ya., Kovaleva I.S., Fedorov V.A. CsBr–Cs₂ZnBr₄–Cs₂CdBr₄–Cs₂HgBr₄ Four-Component System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2010. Vol. 55 (2). Pp. 261-268.
4. Райнз Ф.Н. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М., 1960. 376 с.
5. Парфенова М.Д., Воробьева В.П., Луцык В.И. 3D компьютерная модель T-x-y диаграммы Ag-Cu-Ni. Верификация разрезов в Атласе фазовых диаграмм для бессвинцовых припоев // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2021. Т. 57. № 1. С. 15-24.
6. Liu X.J., Gao F., Wang C.P., Ishida K. Thermodynamic Assessments of the Ag-Ni Binary and Ag-Cu-Ni Ternary Systems // J. Electron. Materials. 2008. Vol. 37 (2). Pp. 210-217.

МИКРОФАЗНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛУЧАЙНО-БЛОЧНЫХ И РЕГУЛЯРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНЫ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

*Жеренкова Л.В., Чемолдин М.А., Зуев И.И.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
Zherenkova.LV@tversu.ru*

Ионные жидкости (ИЖ) являются перспективной средой для самоорганизации амфифильных молекул и сополимеров в сложные структуры с нанометровым масштабом упорядочения. Из-за наличия структурной гетерогенности в чистых имидазолиевых ИЖ, а именно, формирования связанной трехмерной сетки полярных и неполярных доменов, распределение растворенных полимерных молекул негомогенно и, как правило, показывает высокую степень пространственного упорядочения. В зависимости от полярности блоков сополимера они стремятся сегрегировать либо в полярные, либо в неполярные структурные домены ИЖ. В результате наблюдается сложное взаимное влияние процессов самоорганизации блоков растворенного сополимера и ионов ИЖ.

В данной работе на основе теории интегральных уравнений, или метода PRISM (Polymer Reference Interaction Site Model) изучаются закономерности процесса самосборки молекул сополимеров различной структуры и длины в апротонной ИЖ. В качестве основных параметров выбраны длина полимерной молекулы, длина блока регулярного сополимера при фиксированной длине полимерной молекулы и концентрация сополимера. Исследования проводились для блок-сополимеров двух различных типов: случайных и регулярных. Рассчитаны корреляционные функции и структурные факторы раствора, агрегационные характеристики, в том числе среднеполевая температура спинодали. На основе усовершенствованного алгоритма численного решения интегральных уравнений для сложной многокомпонентной полимерной системы получены результаты для более длинных сополимерных молекул относительно предшествующих работ. Обнаружена существенная зависимость среднеполевых температур спинодали от типа растворенного сополимера. Регулярные сополимеры демонстрируют более высокую степень упорядочения в ИЖ, чем случайно-блочные сополимеры, причем самая высокая степень упорядочения соответствует системе, в которой длина блока регулярного сополимера сопоставима с масштабом упорядочения чистой ИЖ. Установлены важные закономерности микрофазного разделения в системе ИЖ/мультиблочный сополимер в широкой области параметров, характеризующих молекулы сополимера.

ЭВОЛЮЦИЯ РЕШЕТОЧНОГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА И КОНЦЕНТРАЦИИ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ИНТЕНСИВНОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ

Заворотнев Ю.Д.¹, Метлов Л.С.¹, Томашевская Е.Ю.²

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина

Донецкий национальный университет экономики и торговли

имени Михаила Туган-Барановского, Донецк, Украина

zavorotnev.yurii@mail.ru

Изучение эффектов, возникающих при наложении интенсивной деформации кручения (ИДКР) за пределами области упругости представляет значительный интерес, поскольку можно ожидать появление эффектов, которые невозможны при малых значениях деформации. В работе [1] исследовалось поведение в таких условиях бинарных сплавов замещения *Cu-Ag* и *Cu-Sn*. Наложение ИДКР осуществлялось таким образом, что не допускалось разрушение образца. Это позволило в значительной степени выйти за пределы области упругости. Было обнаружено, что изменения решеточного параметра и процентное содержание *Ag* (*Sn*) при наложении ИДКР зависит от температуры отжига $T_{отж}$. В настоящей работе предпринята попытка качественного теоретического обоснования этих эффектов, поскольку в указанной статье такой анализ не проводился. При теоретическом рассмотрении эффекта использовалась модель виртуального кристалла. При этом потенциал сплава является «взвешенным» средним потенциалов компонент. Этот потенциал – периодический. Следовательно, можно ввести обобщенный векторный ПП, который характеризует изменение линейных размеров и формы элементарной ячейки виртуальной решетки при некоторых воздействиях. Неравновесный термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{-\alpha_1}{2} q^2 + \frac{\alpha_2}{4} q^4 + \frac{\alpha_3}{6} q^6 + \beta_1 \varphi + \frac{\beta_2}{2} \varphi^2 + \frac{\beta_3}{3} \varphi^3 + \\ & + \delta q^2 \varphi + \gamma_1 M^s \left(q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \gamma_2 M^r \left[\left(\frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (1)$$

где α_i, β_i ($i=1...3$), $\gamma_1, \gamma_2, \delta$ – феноменологические параметры, M – момент кручения, ось которого направлена по оси OZ , φ – плотность дефектов, q_x, q_y, q_z – компоненты векторного ПП, слагаемые с производными описывают неоднородности структуры. Как показано в наших работах, разница значений показателей степени $r-s=4$. Поэтому полагаем $r=6, s=2$. Поскольку в области пластичности величина момента не зависит от числа оборотов, то будем считать, что величина момента в эксперименте работы [1] не зависит от числа оборотов. Предположим, что имеет место зависимость $\varphi = \frac{\mu}{T_{отж}}$, где μ – параметр, величину которого можно определить из решения соответствующего уравнения Эйлера. При

расчетах оказалось, что для качественного объяснения эффекта зависимости $q(T_{отж})$ степень знаменателя зависимости формулы $\varphi(T_{отж})$ незначительна.

Решение соответствующей системы уравнений Эйлера искались в виде спиральной структуры в приближении постоянства модуля ПП. При $M = 0$ график зависимости $q(T_{отж})$ приведен на рисунке сплошной линией и качественно совпадает с приведенными экспериментальными данными в [1].

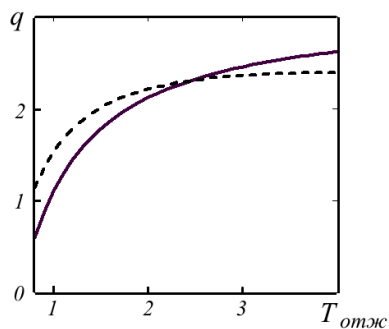


Рисунок 1. Зависимости параметра порядка от температуры отжига. Все величины в относительных единицах

зависит и знак вектора распространения k спиральной структуры и при прохождении критической температурной точки вектор распространения меняет знак и пространственное вращение спирали будет обратным. Рассмотрено также поведение процентного содержания серебра при наложении ИДКР как функции от температуры отжига. На рисунке 2 сплошной линией приведен результат численного расчета $x(T_{отж})$ в

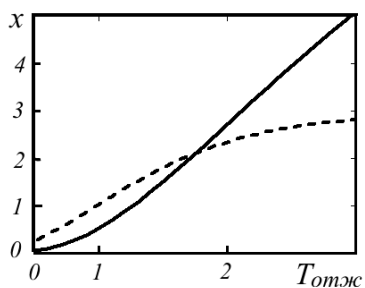


Рисунок 2. Зависимости концентрации от температуры отжига. Все величины в относительных единицах

При наложении ИДКР кривая $q(T_{отж})$ смещается, причем знак отклонения зависит от знака коэффициента γ_2 . Из экспериментальных данных следует, что имеет место некоторая критическая температурная точка $T_{кр}$, в которой графики при $M = 0$ и $M \neq 0$ пересекаются. Это возможно только в случае, когда коэффициент γ_2 зависит от температуры отжига и в данной точке обращается в бесконечность, а также меняет знак при переходе через критическую точку. График зависимости $q(T_{отж})$ приведен на рисунке 1 пунктирной линией. От знака γ_2

отсутствия кручения. Эта линия после поворота на угол π вокруг диагонали первого октанта качественно совпадает с соответствующей линией на фазовой диаграмме [1]. Пунктирной линией на рисунке 2 приведен результат численного расчета зависимости $x(T_{отж})$ при наложении ИДКР. Видно, что она не является прямой линией, как указано в работе [1]. Такое расхождение может быть связано либо с неверным приближением, примененным в настоящей работе, либо с недостаточной точностью экспериментальных данных.

Литература

1. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Baretzky B., Kogtenkova O.A., Straumal P.B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A., P Zieba // Acta Materialia. 2020. Vol. 195. Pp. 184-198.

ВЛИЯНИЕ ГЛИЦЕРИНА И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОГЕЛЕЙ (ПОЛИ)ВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИ(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА)

Завязкина Т.И., Тюрина Т.Г.

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина
tatzavyazkina@gmail.com*

Гидрогелевые материалы на основе поли(винилового спирта) (ПВС) и поли(N-винилпирролидона) (ПВП) широко применяются в различных областях медицины, включая офтальмологию, фармацевтику и тканевую инженерию [1]. Основные показатели таких материалов, особенно степень набухания и массовая доля геля, определяются степенью сшивки, которая зависит от многих факторов, в том числе количества и природы сшивающих реагентов.

Учитывая данные исследования по влиянию добавок глицерина на физико-химические свойства пленок для упаковки пищевых продуктов [2], в данной работе изучали влияние добавок глицерина, янтарной (ЯК) и лимонной (ЛК) кислот на характеристики гидрогелей, полученных из смеси ПВС/ПВП как модельной системы. Найденные закономерности предполагалось использовать для гидрогелей с включением сополимера малеинового ангидрида и винилацетата, имеющего карбоксильные группы в водной среде [3].

В качестве исходной в данном исследовании была взята смесь полимеров ПВС : ПВП с соотношением 4 : 1. Концентрация добавок глицерина варьировалась от 0 до 24 мас. %, ЯК и ЛК вносились в количестве 3 мас. %. Для полученных пленок были определены степень набухания (DS), массовая доля геля (G) и равновесное содержание воды (WC) при набухании в воде и в физрастворе.

Найдено, что с увеличением содержания глицерина в исходной смеси наблюдается заметный рост степени набухания полученных пленок (в 1,5–11 раз и в 1,6–5,7 раза при набухании в воде и физрастворе соответственно) по сравнению с материалами без добавок глицерина и кислот, однако доля геля существенно снижается (рисунок. 1).

Более низкие величины DS и высокие значения G в физрастворе по сравнению с водой могут быть связаны с влиянием ионной силы раствора на материалы, содержащие большие органические ионы.

Исходя из полученных значений доли геля, можно сделать вывод, что количество глицерина в исходной смеси для полива не должно превышать 10 мас. %.

При времени выдержки, превышающем 2 ч, свойства полученных материалов практически не отличаются для материалов без добавок кислот, хотя в присутствии ЯК и ЛК наблюдается некоторое снижение DS (рисунок 1, 2).

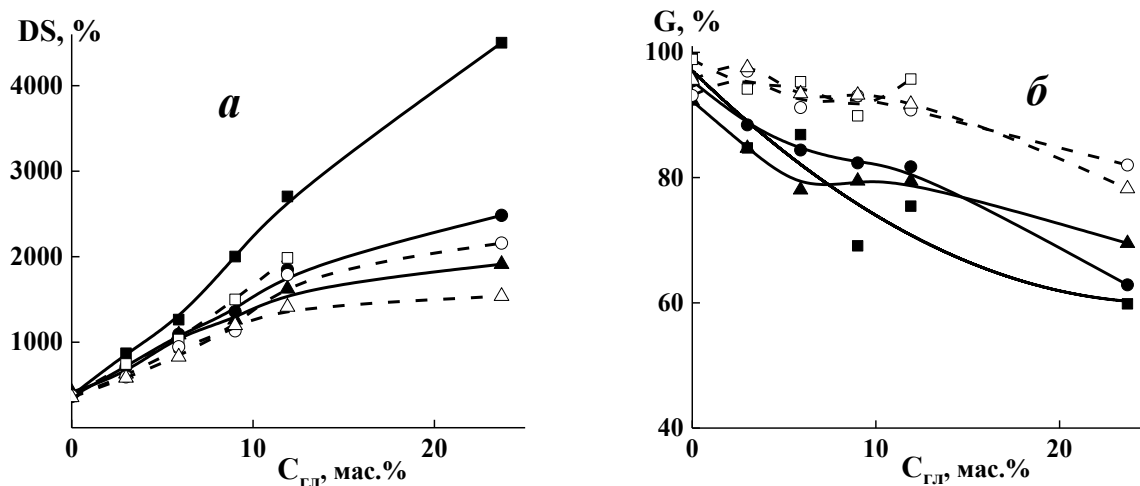


Рисунок 1. Зависимость степени набухания (а) и массовой доли геля (б) в воде (сплошная линия) и физрастворе (пунктир) от концентрации глицерина для пленок с различной выдержкой при 100 °С (■, □ – 1 ч, ●, ○ – 2 ч, ▲, △ – 3 ч)

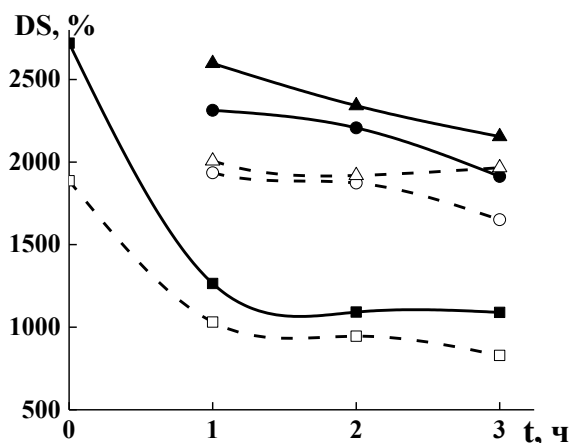


Рисунок 2. Зависимость степени набухания в воде (сплошная линия) и физрастворе (пунктир) от времени выдержки при 100 °С для пленок без добавок кислот (■, □), с ЛК (●, ○) и ЯК (▲, △)

Из полученных данных следует, что введение кислот приводит к повышению степени набухания при снижении массовой доли геля в пленках (рисунок 2). Вместе с тем найдено, что в ходе набухания пленок в воде кислоты практически полностью переходят в раствор. Таким образом, их роль, видимо состоит в создании полостей, которые позволяют гелю поглотить большее количество воды.

Литература

1. Teodorescu M., Bercea M., Morariu S. Biomaterials of PVA and PVP in medical and pharmaceutical applications: Perspectives and challenges // *Biotechnology Advances*. 2019. Vol. 37. Pp. 109-131.
2. Крякунова Е.В., Манахова Т.Н., Канарская З.А. и др. Влияние пластификаторов на физико-механические свойства пленочных материалов на основе крахмала // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. С. 225-228.
3. Тюрина Т.Г., Завязкина Т.И. Получение и свойства гидрогелей на основе поливинилового спирта, поли(N-винилпирролидона) и сополимера малеинового ангидрида с винилацетатом // *Вестник ДонНУ*. 2020. № 3-4. С. 74-81.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ КРОВИ ЖИВОТНЫХ: ОСОБЕННОСТИ САМОСБОРКИ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ

Зайцев С.Ю.

*ФГБНУ ФИЦ ВИЖ им. Л.К. Эрнста, Подольск, п. Дубровицы, Россия
s,y,zaitsev@mail.ru*

Супрамолекулярные биохимические системы (СБС) представляют собой сложные природные комплексы, которые состоят из белков, липидов и других биологически активных веществ (БАВ) [1].

1. Вопросы самосборки таких сложных структур как СБС уже более полувека волнуют умы ученых. Еще в 1968 г. Сайрус Левинталь сформулировал известный парадокс: «промежуток времени, за который полипептид приходит к своему скрученному состоянию, на много порядков меньше, чем если бы полипептид просто перебирал все возможные конфигурации». Возможное решение этого парадокса связано с тем, что полипептидная цепь (ППЦ) может сворачиваться (фолдинг) не «вся вдруг», а путём постепенного роста белковой глобулы за счёт последовательного, но экстремально быстрого, фолдинга всё новых и новых звеньев ППЦ. Такая стратегия приводит к тому, что как энергия этих взаимодействий, так и энтропия падает примерно пропорционально количеству фиксированных звеньев цепи. «Одновременное» падение энергии и энтропии практически полностью «компенсируют друг друга в главном члене» формулы, описывающей свободную энергию системы. Большинство ученых считает, что эти эффекты исключают из оценки времени сворачивания «член, пропорциональный 10^N , и время сворачивания зависит от много меньших по порядку величины нелинейных членов, связанных с поверхностными энтальпийными и энтропийными эффектами». Последние эффекты пропорциональны $N^{2/3}$. Считается, что для белка из 100 аминокислотных остатков этот расчет даёт «оценку скорости сворачивания $\sim 10^{21.5}$ » [2], что хорошо согласуется с экспериментальными данными [1, 2].

2. В последнее время активно исследуется самосборка и функционирование таких СБС как мультисубъединичные ферменты. Например, лактатдегидрогеназа (ЛДГ), которая собирается из четырех субъединиц двух типов, включающих субъединицы типа «М» (muscle) и «Н» (heart). ЛДГ – это гликолитический цинксодержащий фермент (КФ 1.1.1.27), катализирующий обратимую реакцию восстановления пировиноградной кислоты в молочную. Поскольку ЛДГ состоит из четырех субъединиц, то и в организме собираются и реализуются все пять возможных изоферментов: ЛДГ₁ (НННН) – изофермент, обладающий наибольшей подвижностью, содержится преимущественно в миокарде; ЛДГ₂ (НННМ) – преимущественно локализован в эритроцитах и почках; ЛДГ₃ (ННММ) – преимущественно содержится в легких; ЛДГ₄ (НМММ) – преимущественно локализован в скелетных мышцах (а также, отчасти, в

гепатоцитах); ЛДГ₅ (ММММ) – обладающий наименьшей подвижностью, преимущественно локализован в гепатоцитах. Поскольку в сердечной мышце преобладают ЛДГ₁ и ЛДГ₂, то именно эти изоферменты используются при диагностике острого инфаркта миокарда ишемий, и т.д. В мышечной ткани и печени преобладают ЛДГ₄ и ЛДГ₅, то активность именно этих изоферментов повышается при паренхиматозном гепатите у животных и человека. Активность ЛДГ в цельной крови существенно выше активности фермента в плазме крови животных.

3. Трансаминазы (СБС-1) типа: аспартатаминотрансферазы (АСТ, КФ 2.6.1.1) и аланинаминотрансферазы (АЛТ, КФ 2.6.1.2. 4), собираются из двух субъединиц и коферментов, которыми служат молекулы пиридоксальфосфата (производное витамина В₆). Эти трансаминазы содержатся в митохондриях и в растворимой фракции цитоплазмы клеток. Роль трансаминаз сводится к передаче аминок групп аминокислот на кетокислоту и в норме их активность составляет в среднем 26±1 МЕ (АСТ) и 28±1 МЕ (АЛТ) для молодняка свиней породы Дюрок. Наибольшее количество трансаминаз обнаружено в клетках печени и сердечной мышце. При патологиях, сопровождающихся деструкцией клеток, трансаминазы выходят через мембраны клеток в кровь. Несмотря на отсутствие строгой органной специфичности этих ферментов, повышение их активности наблюдают при гепатитах, мышечных дистрофиях, травмах, при чрезмерных физических нагрузках, в частности, у спортивных лошадей. Поэтому активность АСТ и АЛТ сыворотки крови определяют для диагностики болезней печени, сердца, скелетных мышц. При гепатитах активность АЛТ сыворотки крови повышается в 8–10 раз. Напротив, при инфаркте миокарда в такой же мере возрастает активность АСТ сыворотки крови. Для более точной оценки значительного увеличения их активности в крови (по сравнению с нормой) часто используют их отношение, которое называется «коэффициент де Ритиса» (известное также как АСТ/АЛТ). Значение АСТ/АЛТ в крови свиней находится в интервале от 0,8 до 1,2 в зависимости от пола, возраста и т.п. (для молодняка свиней породы Дюрок в среднем составляет 0,94). Обнаружены тенденции изменения биохимических параметров крови свиней породы Дюрок и корреляции указанных параметров с качеством свинины.

Работы по разделу 1 выполнялись при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00717); по разделу 2 – при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения гос. задания 2021 года; по разделу 3 – за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-16-00032).

Литература

1. Антипин И.С., Алфимов М.В. Арсланов В.А., Бурилов В.А., Вацадзе С.З., Волошин Я.З., Горбачук В.В., Горбунова Ю.Г., Громов С.П., Дудкин С.В., Зайцев С.Ю. и др. Функциональные супрамолекулярные системы: дизайн и области применения // Успехи химии. 2021 (в печати).
2. Финкельштейн А.В., Птицын О.Б. Физика белка. 4-е изд., М.: «Университет». 2012. 524 с.

РЕЛЯТИВИЗМ ПРОТИВ СТАТИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА В МИКРОСКОПИЧЕСКОМ ОБОСНОВАНИИ ТЕРМОДИНАМИКИ

Захаров А.Ю., Захаров М.А.

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,

Великий Новгород, Россия

Anatoly.Zakharov@novsu.ru

Хорошо известно, что статистическая механика основана на сочетании принципов классической механики и концепции вероятности. При этом между ними существует существенное несоответствие, четко сформулированное в известных парадоксах обратимости Лошмидта и Цермело. Эти парадоксы (в действительности это внутренние противоречия статистической механики) до сих пор не разрешены удовлетворительно [1]. Так, в частности, в работах Каца [2, 3] в качестве контрпримера к вероятностному описанию динамических систем была предложена кольцевая модель.

Кроме того, существует фундаментальное противоречие между необратимым поведением реальных многочастичных систем и обратимостью классической динамики. Этот факт вызывает серьезные сомнения не только в правильности сочетания классической механики с понятием вероятности, но и в любой возможности микроскопического обоснования термодинамики в рамках классической механики.

Наконец, следует отметить, что необратимость динамики многочастичной системы является необходимым, но, вообще говоря, недостаточным условием как для нулевого, так и для минус первого постулатов термодинамики.

Целью данной работы является представление возможного нестатистического механизма процесса термодинамического равновесия в системах многих тел. Для иллюстрации этого механизма исследуется динамика одномерной цепи частиц с запаздывающими взаимодействиями между ними.

В данной работе на примере одномерной цепи атомов в гармоническом приближении показано, что независимо от числа атомов в системе релятивистский эффект запаздывающих взаимодействий приводит не только к необратимости динамики системы, но и к установлению термодинамического равновесия в этой системе. Кинетическая энергия атомов, образующих эту цепь, необратимо преобразуется в энергию поля, через которое атомы взаимодействуют. На первый взгляд этот процесс напоминает обычный теплообмен между двумя системами, когда энергия перетекает из одной системы в другую до тех пор, пока их температуры не выровняются. Однако здесь ситуация совершенно иная.

1. В нашей модели не используется понятие температуры, которая по своей природе является статистической характеристикой.

2. В нашей модели кинетическая энергия полностью поглощается полем.

Таким образом, поведение исследуемой системы в рамках релятивистской физики радикально отличается от поведения той же системы в рамках нерелятивистской физики, в которой изолированная цепь атомов испытывает колебания вечно. В релятивистской физике есть необратимость и равновесное состояние, в то время как в нерелятивистской физике нет ни того, ни другого. Поэтому есть основания полагать, что микроскопическое обоснование термодинамики в рамках нерелятивистской физики невозможно.

Релятивистский эффект запаздывания взаимодействий между атомами и десинхронизация колебаний, связанная с запаздыванием, является механизмом, посредством которого кинетическая энергия частиц преобразуется в энергию поля. Поле, через которое происходит взаимодействие между атомами, играет роль неисчерпаемого термодинамического резервуара. Этот резервуар с бесконечным числом степеней свободы обеспечивает реализацию “минус первого постулата” термодинамики, т. е. необратимого процесса термодинамического равновесия как в многочастичных, так и в малочастичных системах.

Литература

1. M. van Strien. The Nineteenth Century Conflict Between Mechanism and Irreversibility // *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*. 2013. Vol. 44 (3). Pp. 191-205.
2. Кас М. Some Remarks on the Use of Probability in Classical Statistical Mechanics // *Bull. de l'Académie Royale de Belgique (Classe des Sciences)*. 1956. Vol. 42 (5). Pp. 356-361.
3. Кас М. *Probability and Related Topics in Physical Sciences*. London: Interscience Publishers. 1959.

К МИКРОСКОПИЧЕСКОМУ ОБОСНОВАНИЮ НУЛЕВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Захаров А.Ю., Захаров М.А.

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,

Великий Новгород, Россия

Anatoly.Zakharov@novsu.ru

Как известно, целью статистической механики является микроскопическое обоснование феноменологических законов термодинамики [1]. Несмотря на выдающиеся достижения статистической механики в вычислении и объяснении свойств вещества, ряд фундаментальных проблем термодинамики остается открытым. Прежде всего это проблема корректного обоснования нулевого начала термодинамики, т. е. утверждения о существовании состояния термодинамического равновесия в многочастичных системах. Согласно этому постулату, любая изолированная система, состоящая из очень большого числа атомов, со временем переходит в состояние термодинамического равновесия, в котором все макроскопические переменные достигают постоянных значений (см., например, [2, 3]).

Однако нулевое начало термодинамики в рамках статистической механики постулируется так же, как и применение вероятностной концепции для описания эволюции динамических систем при отсутствии четких источников стохастизации [4]. В действительности сочетание принципов детерминистической и обратимой классической механики с понятием вероятности приводит к внутреннему противоречию, удовлетворительного разрешения которого пока нет [5, 6].

Целью данной работы является представление возможного нестатистического механизма процесса установления термодинамического равновесия в системе частиц. Для иллюстрации этого механизма исследуется динамика одномерной цепи атомов с запаздывающими взаимодействиями между частицами.

Основные результаты этой работы заключаются в следующем.

1. Установлено, что релятивистский эффект торможения при взаимодействии частиц, образующих одномерную цепь, приводит к полному замораживанию колебаний, т. е. к переходу системы в основное состояние. При этом кинетическая энергия атомов, образующих эту цепь, полностью и необратимо преобразуется в энергию поля, через которое атомы взаимодействуют.

2. Показано, что рассматриваемая система с запаздывающими взаимодействиями между частицами помещенная в переменное внешнее поле, “забывает” свое начальное состояние и переходит в стационарное, зависящее как от свойств системы, так и от характеристик внешнего поля.

3. Установлено, что релятивистский эффект замедления во взаимодействиях между атомами и десинхронизация колебаний, связанная

с замедлением, является механизмом, посредством которого устанавливается динамическое равновесие между системой частиц и внешним полем.

4. Установлено, что поле, через которое происходит взаимодействие между частицами, играет роль неисчерпаемого термодинамического резервуара. Этот резервуар с бесконечным числом степеней свободы обеспечивает реализацию нулевого принципа термодинамики, то есть необратимый процесс установления термодинамического равновесия как в системах с большим числом тел, так и в системах с малым числом тел.

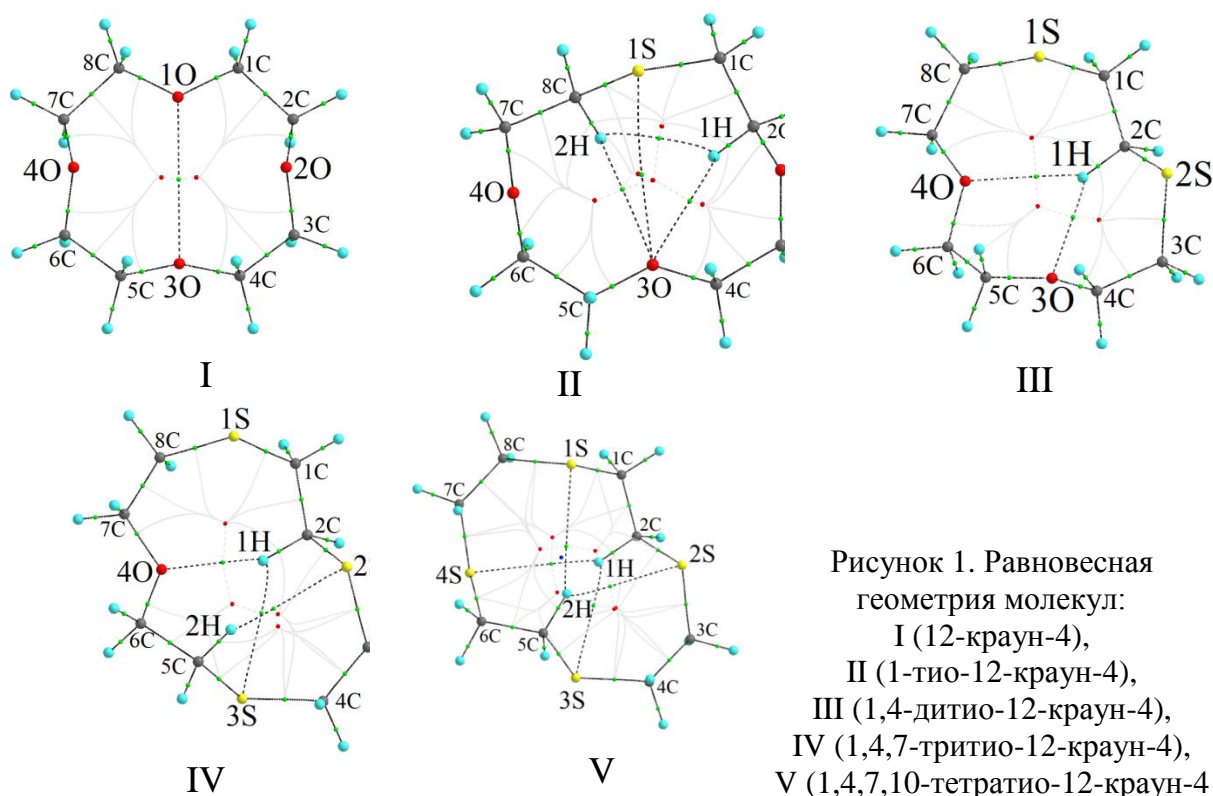
Литература

1. Gibbs J.W. Elementary Principles of Statistical Mechanics Developed with Especial Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics. N.Y.: Scribners. 1902.
2. Guggenheim E.A. Thermodynamics. An Advanced Treatment for Chemists and Physicists. Amsterdam: North-Holland. 1986.
3. Lieb E.H., Yngvason J. A Fresh Look at Entropy and the Second Law of Thermodynamics // *Physics Today*. 2000. Vol. 53 (4). Pp. 32-37.
4. Toda M., Kubo R., Saitô N. Statistical Physics I. Equilibrium Statistical Mechanics. Berlin: Springer. 1983.
5. Landau L.D., Lifshitz E.M.. Statistical Physics. Part 1. Oxford: Pergamon Press. 1980.
6. M. van Strien. The Nineteenth Century Conflict Between Mechanism and Irreversibility // *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*. 2013. Vol. 44 (3). Pp. 191-205.

QТАИМ АНАЛИЗ 12-КРАУН-4 И ЕГО ТИОАНАЛОГОВ

*Зиганин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
sashazv1998@mail.ru*

Макрогетероциклические соединения, цикл которых образован минимум двенадцатью атомами, из которых четыре и более – гетероатомы, связанные между собой этиленовыми мостиками называются краун-эфирами. Эти вещества широко используются при добыче, очистке и переработке металлов; в медицине – в качестве лекарственных препаратов и т.д. Тем не менее, некоторые свойства краун-эфиров до сих пор остаются недостаточно изученными (например, свойства распределения электронной плотности).



Равновесная геометрия и распределение электронной плотности молекул получены с помощью программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP. Объектами исследования интегральных характеристик распределения электронной плотности были выбраны: 12-краун-4, 1-тио-12-краун-4, 1,4-дитио-12-краун-4, 1,4,7-тритио-12-краун-4, 1,4,7,10-тетратио-12-краун-4 (рисунок 1). Заряды q и объемы V атомов получены в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QТАИМ) [1], с помощью пакета AIMALL.

Внутримолекулярные слабые взаимодействия (ВМСВ) получены во всех рассмотренных соединениях. Четыре типа найденных ВМСВ ($O \cdots O$, $O \cdots H$, $O \cdots S$, $S \cdots H$) подробно рассмотрены в работе [2].

Кислород и сера в рассматриваемых соединениях являются акцепторами электронной плотности $\rho(r)$. Эти гетероатомы стягивают в свой атомный бассейн электронную плотность с соседних метиленов, повышая их $q(\text{CH}_2)$ и одновременно понижая свой $q(R)$ (таблица 1).

Таблица 1. Заряды ($q(R)$), относительные энергии ($\Delta E(R)$) и объемы групп ($V(R)$) молекул I, II, III, IV, V*

	1R	1CH ₂	2CH ₂	2R	3CH ₂	4CH ₂	3R	5CH ₂	6CH ₂	4R	7CH ₂	8CH ₂
$q(R)$												
I	-1,100	0,544	0,557	-1,103	0,557	0,544	-1,101	0,544	0,557	-1,103	0,557	0,544
II	0,009	0,007	0,546	-1,100	0,569	0,531	-1,105	0,542	0,550	-1,095	0,575	-0,029
III	-0,018	0,014	0,047	-0,037	0,015	0,538	-1,106	0,530	0,567	-1,096	0,529	0,015
IV	-0,015	0,015	0,034	-0,034	0,005	0,010	-0,031	0,022	0,548	-1,109	0,544	0,010
V	-0,026	0,022	0,020	-0,036	0,010	0,010	-0,036	0,020	0,022	-0,026	0,009	0,009
$V(R)$												
I	14,7	22,2	21,9	14,8	21,9	22,2	14,7	22,2	21,9	14,8	21,9	22,2
II	28,7	23,3	21,2	14,9	21,8	22,2	14,3	22,0	21,7	14,9	21,8	22,5
III	29,2	23,2	21,7	29,4	23,3	22,2	14,0	22,1	21,8	14,2	22,0	23,2
IV	29,1	23,1	21,9	28,8	23,3	23,2	28,7	22,7	22,1	13,8	22,2	23,2
V	28,5	23,0	22,4	28,5	23,3	23,3	28,5	22,4	23,0	28,5	23,1	23,2

*В затемненных ячейках находятся параметры серосодержащих групп

Распределение $\rho(r)$ в I и V носит симметричный характер, что отражено в значениях $q(R)$ и $V(R)$ этих соединений. Реперные величины $q(R)$ и $V(R)$ для сравнения интегральных характеристик по атому кислорода взяты из соединения I (2R и 4R), а по сере из молекулы V (2S и 3S), поскольку в I и V гетероатомы только одного вида. В этих случаях индуктивное влияние одного гетероатома на CH₂ группы не смешивается с I-эффектом другого.

Изменения $q(O)$ и $V(O)$ в I незначительно, однако меньшая величина $q(O)$ и повышение $V(O)$ относятся к атомам O не участвующим в образовании ВМСВ. Наличие S в II приводит к сильной деформации цикла и к небольшому увеличению $q(O)$ и $V(O)$ четвертого гетероатома по отношению к реперным величинам. Максимальное снижение $q(O)$ по отношению к реперной величине (на 0,006 а.е.) отмечено в III. Участвуя в ВМСВ атом серы в V характеризуется разной длиной S...H; так взаимодействия S...H, образованные 3S и 2S короче на 0,13 Å по сравнению с ВМСВ, образованными 1S и 4S. Эти геометрические различия приводят к увеличению электроакцепторных свойств 2S и 3S (по сравнению с 1S и 4S) и значительному понижению их заряда на 0,010 а.е., тогда как объем не меняется.

Литература

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
2. Зиганшин А.В., Русакова Н.П., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В. Внутримолекулярные слабые взаимодействия в 12-КРАУН-4 и его тиоаналогах // Математика и математическое моделирование. Сб. материалов XIV Всероссийской молодежной научно-инновационной школы, 07-09 апреля. Саров: МИФИ. 2020. С. 5-6.

К ЭВОЛЮЦИИ СИСТЕМЫ ТОЧЕЧНЫХ ЧАСТИЦ

Зубков В.В.¹, Зубкова А.В.²

¹ Тверской государственный университет, Тверь, Россия

² Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

Zubkov.VV@tversu.ru

Нетривиальное взаимодействие частиц и поля приводит к необратимой эволюции системы частиц [1,2]. Для детального анализа конкретных причин такого поведения требуется глубокий анализ как самого кинетического уравнения, так и законов изменения энергии и импульса системы частиц. На этом пути важно проследить связь между потенциалами взаимодействия и картиной эволюции.

В связи с этим, в данной работе на основе релятивистских уравнений движения А. Пуанкаре были получены кинетическое уравнение и законы изменения тензора энергии-импульса для произвольного взаимодействия точечных частиц. В качестве примера для анализа полученных уравнений были использованы как потенциалы Лиенара-Вихерта, так и потенциалы, не зависящие от скоростей частиц. Найдено, что в общем случае необратимость проявляется уже в первом порядке разложения по времени запаздывания. Однако в случае потенциалов вида k/r , и, как следствие, потенциалов Лиенара-Вихерта необратимость кинетического уравнения обусловлена более высокими степенями времени запаздывания. Обсуждаются возможные причины, а также следствия такой зависимости эволюции от вида потенциала.

Литература

1. Захаров А.Ю. Микроскопические основания классической термодинамики и кинетики. Великий Новгород. 2019. 89 с.
2. Zubkov V.V., Zubkova A.V. On the evolution of classic charged particles // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1658. P. 012083.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ОКСИД МЕДИ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА

Иванова С.А., Аникина М.А., Максимов А.И.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
Sofia8888@gmail.com, aimaximov@mail.ru, marusianik@mail.ru

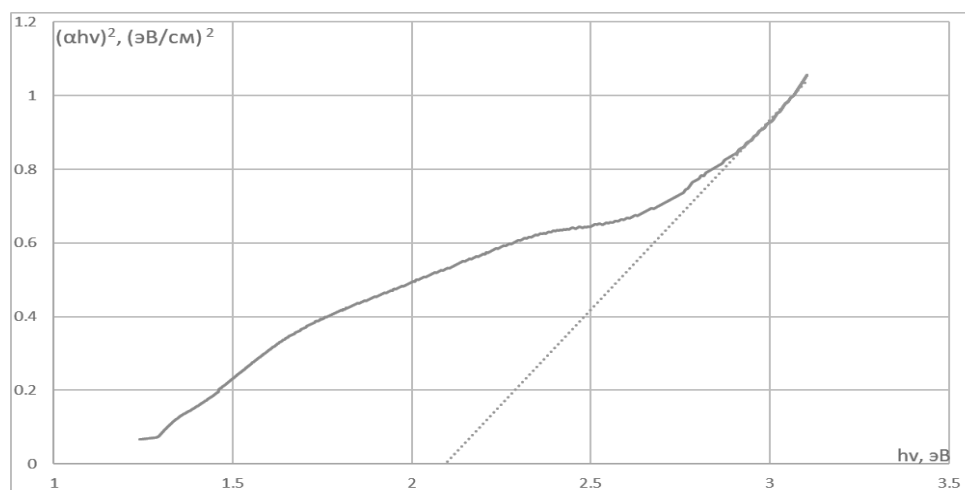
Прямое преобразование солнечной энергии в химическую энергию является одним из наиболее перспективных решений энергетического кризиса и экологических проблем.

ZnO является полупроводниковым фотокатализатором, способным с высокой эффективностью разлагать большое количество химических веществ в водных растворах. [1]. Для решения проблемы быстрой поверхностной рекомбинации в этом материале и изменения спектральной чувствительности фотокатализатора создают гетеропереходы с оксидами других металлов. В настоящем исследовании представлены результаты термического синтеза оксида меди для создания таких гетероструктур.

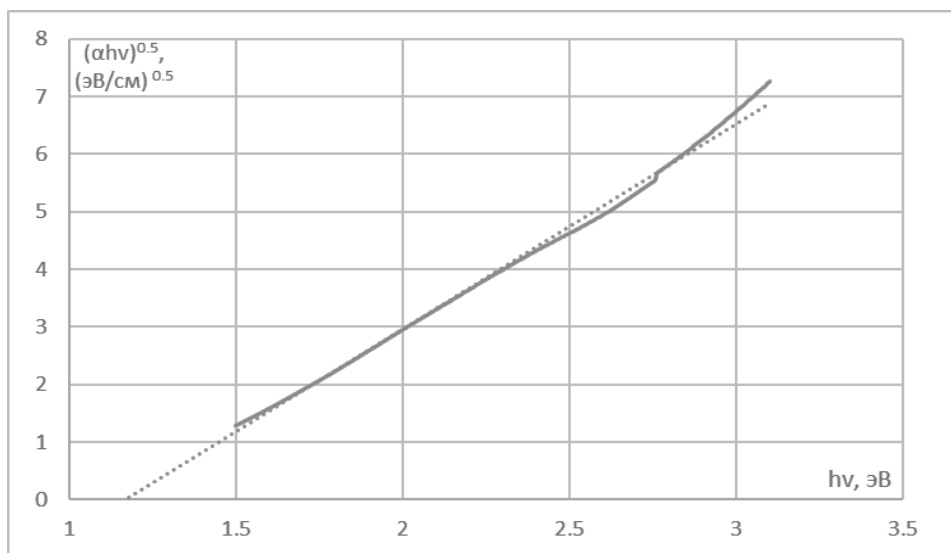
Для синтеза наночастиц оксида меди в качестве прекурсоров использовали 25мМ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$ и 100Мм NaOH, в качестве растворителя – 80 мл $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Синтез проводился в течение двух с половиной часов при 80 градусах на магнитной мешалке.

Для определения состава полученного раствора в процессе синтеза оксида меди, были изучены спектральные характеристики оптической плотности (А) и коэффициента пропускания (Т). Для оценки ширины запрещенной зоны была построена зависимость в координатах Тауца.

По аппроксимации линейного участка зависимостей определены ширина запрещенной зоны $E_{2\text{ч}} = 2.1$ эВ и $E_{2.5\text{ч}} = 1.2$ эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны оксида меди (I) и оксида меди (II) соответственно. Полученные результаты демонстрируют возможность использования описанного метода для синтеза оксида меди для фотокатализа. При синтезе в течение 2 часа наблюдается появление частиц Cu_2O , при продолжении синтеза в растворе появляются частицы CuO.



а



б

Рисунок 1. Результаты определения ширины запрещенной зоны при времени синтеза (а) 2 ч, (б) 2,5 ч

Литература

1. Воронцов А.В., Козлова Е.А., Бесов А.С. Фотокатализ: преобразование энергии света для окисления, дезинфекции и разложения воды // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 6. С. 829-836.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ

Кабилов Ю.В.¹, Сидоренко Е.Н.¹, Белокобыльский М.В.¹,
Клочнев А.М.², Пруцакова Н.В.², Чебанова Е.В.²

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

²Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия
salv62@mail.ru

Одним из путей развития науки является синтез новых материалов, в частности, композитов. В нашей работе синтезированы и исследованы несколько типов композитных материалов с органическими матрицами. В одном из них для синтеза использован полиэтилен низкой плотности и натуральный крупнокристаллический графит с добавкой манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Благодаря упругим свойствам полиэтилена, композиты, синтезированные на пороге перколяции, проявляют несобственную отрицательную пьезорезистивность порядка 40 % при давлении 200 кПа. При этом они имеют положительный магниторезистивный отклик (MR) около 8 % в постоянном магнитном поле 15 кОе. В составах 85%LSMO/(15%LDPE) удалось достигнуть одновременного проявления как магниторезистивности (2%), так и несобственной пьезорезистивности со значением около 17 % при одноосном давлении на образец 370 кПа [1]. Однако знак эффектов – отрицателен, при воздействии магнитного поля или давления электрическое сопротивление уменьшается. С другой стороны, образцы, описанные в работе [2], имеют значительный положительный магниторезистивный эффект (15 %) во внешнем постоянном магнитном поле порядка 15 кОе [2]. Поэтому в настоящей работе синтезированы упругие композиты полиэтилен-графит-манганит. Такие составы имеют несобственные пьезорезистивные свойства, а также обладают положительной магниторезистивностью. То есть, эффекты влияния давления и магнитного поля отличаются по знаку. Микроструктура одного из образца показана на рисунке 1.

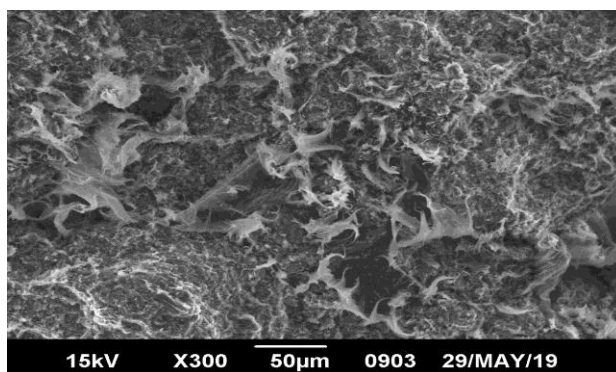


Рисунок 1. Микроструктура скола образца 80%C/15% LDPE/5%LSMO. Светлые части SEM-изображения соответствуют полиэтилену, а темные – графиту

Эффект влияния давления на композит 80%C/15%LDPE/5 %LSMO показан на рисунке 2.

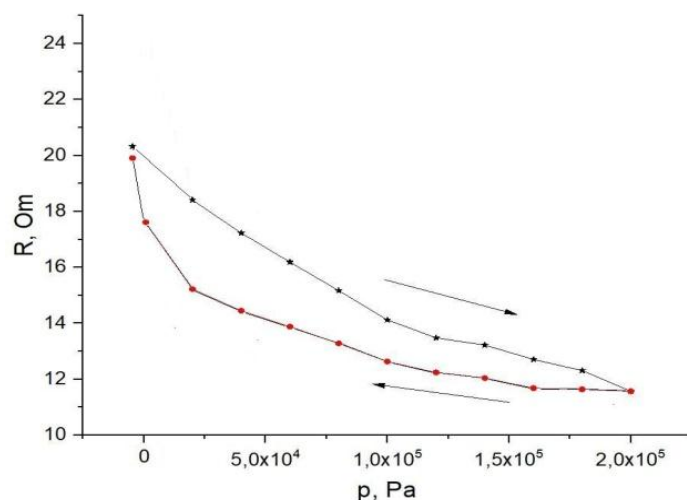


Рисунок 2. Зависимость электрического сопротивления R от прикладываемого одноосного давления p для образца

В нашей работе также синтезированы композиты с матрицами из карбоксиметилцеллюлозы (СМС), содержащие ферромагнитные включения $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, (LSMO). Благодаря нитевидной, близкой к фрактальной, структуре макромолекулярных нитей СМС, композиты состава 0.85LSMO/0.15СМС проявляют значительный отклик на воздействие СВЧ-излучения. При комнатной температуре для композитов с различной концентрацией ферромагнетика LSMO получены спектры поглощения электромагнитной энергии $L(f)$ различного уровня в диапазоне частот 3.2-11.5 GHz. Композиты с концентрациями 10 и 15% манганита имели максимальное поглощение энергии, достигающее в области высоких частот 15-20 дБ. Выявлено влияние постоянного магнитного поля ($H \approx 300$ кЭ) на величину поглощения энергии L композитными материалами. При температурных измерениях в области фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик 360 К обнаружен максимум поглощения энергии, достигающий уровня 40 дБ для композита состава 0.85LSMO/0.15СМС. В докладе обсуждаются возможные механизмы высоких значений потерь энергии в таких составах в области СВЧ диапазона. MR имеет отрицательный знак и достигает 3 % в поле 15 кОе. Итак, синтез композитов с использованием органических составов открывает широкие возможности для формирования новых, интересных свойств у материалов. Поэтому, рискуя навлечь гнев нанотехнологов, можно перефразировать Р. Фейнмана: здесь, в середине, еще полно места!

Литература

1. Кабиров Ю.В., Богатин А.С., Сидоренко Е.Н., Белокобыльский М.В., Михейкин А.С., Летовальцев А.О., Буланова А.Л., Пруцакова Н.В. // Письма о материалах. 2019. Вып. 9. № 2. С. 223.
2. Кабиров Ю.В. Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Лянгузов Н.В., Гавриляченко Т.В., Кленушкин А.А. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 7. С. 1263-1265.

МИКРОПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛАТУНИ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ СКАНИРУЮЩИМ ЛУЧОМ ЧАСТОТНО-ИМПУЛЬСНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО НАНОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРА

*Малинский Т.В.¹, Миколуцкий С.И.¹, Рогалин В.Е.¹, Хомич Ю.В.¹,
Каплунов И.А.², Иванова А.И.²*

*¹Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
Санкт-Петербург, Россия*

*²Тверской государственный университет, Тверь, Россия
kaplunov.ia@tversu.ru*

Медь обладает очень важными для промышленности свойствами, прежде всего, высокими значениями тепло- и электропроводности. Однако ее механические свойства не всегда достаточны для ряда практических применений. Эти затруднения во многом исправляются путем легирования меди другими металлами. Одним из широко распространенных медных сплавов является латунь – сплав меди с цинком.

В последнее время появились многочисленные публикации о влиянии интенсивного лазерного облучения на такие параметры поверхности металлов, как адгезия, существенным образом влияющая на процессы диффузионной сварки разнородных материалов.

В работах [1-3] сообщается о наших исследованиях, посвященных исследованиям микроскопических процессов, происходящих в меди и ее бронзовых сплавах при воздействии интенсивного лазерного УФ импульса, сфокусированного в пятно размером 100-200 мкм. В этих работах исследовались особенности пластической деформации приповерхностного слоя металла, облучаемого пакетом из 30 лазерных импульсов допороговой интенсивности.

В данной работе сообщается об особенностях обработки поверхности латуни сканирующим лучом частотно-импульсного ультрафиолетового (УФ) наносекундного лазера (длина волны $\lambda = 355$ нм, длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе – до 8 мДж).

Методика эксперимента подробно изложена в [1-3], но за некоторым, весьма важным изменением. В данной работе использовался режим сканирующего воздействия. Использовалось излучение с $f = 100$ Гц, а образец перемещался относительно неподвижного лазерного луча по растровой траектории («змейка») так, что соседние пятна перекрывались с коэффициентом перекрытия ≥ 99 %. Длина «змейки» в этом эксперименте составляла 4 мм, а расстояние между горизонтальными строчками ~ 30 мкм. Коэффициент перекрытия k определялся как отношение площади, обработанной двумя импульсами излучения к площади одного пятна

$$k = \frac{(S_i \cap S_{i+1})}{S_i} \cdot 100\% \quad (1)$$

где S_i – площадь поверхности, обработанная i -м импульсом. В этом случае, один и тот же участок подвергался воздействию ~ 100 импульсов.

На рисунке 1 показаны характерные фрагменты облученных зон образца латуни. При плотности энергии в импульсе $E = 0.15 \text{ Дж/см}^2$ визуализируются границы зерен и включения свинца, не растворяющиеся в сплаве и добавляемого для улучшения механической обработки. При $E = 0.52 \text{ Дж/см}^2$ уже видны заметные поднятия в области границ зерен. В некоторых зернах наблюдаются следы кристаллографического скольжения, на них кое-где появляются точечные очаги проплавления. Они начинаются на включениях свинца, имеющего температуру плавления $327.3 \text{ }^\circ\text{C}$, тогда как у латуни – $932 \text{ }^\circ\text{C}$.

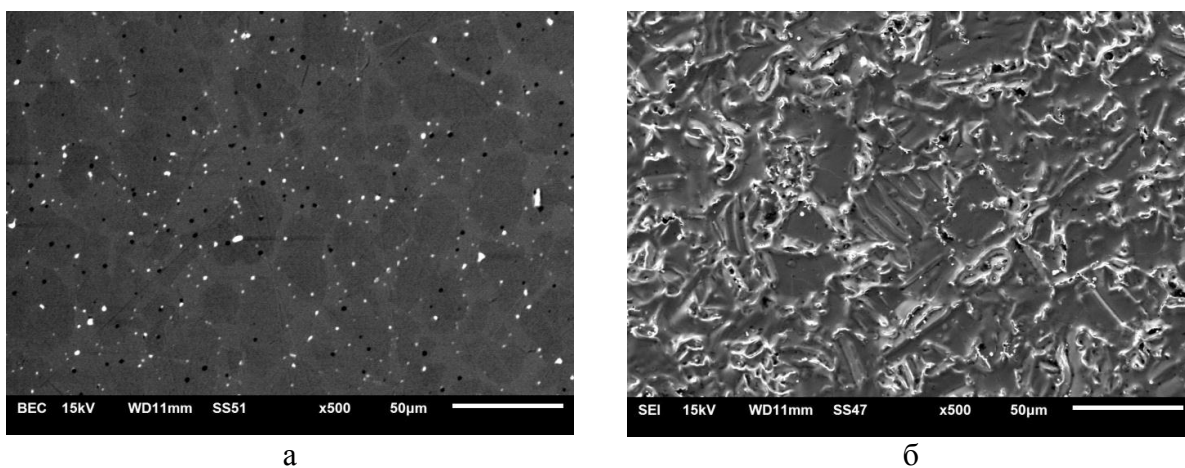


Рисунок 1. РЭМ микрофотография фрагмента пятна на поверхности латуни после лазерного воздействия (Nd:YAG лазер, $\lambda = 355 \text{ нм}$, $f = 100 \text{ Гц}$),
а – $E = 0.15 \text{ Дж/см}^2$, б – $E = 0.52 \text{ Дж/см}^2$

Подобная обработка создает развитую поверхность с регулярной структурой, что необходимо для последующей диффузионной сварки.

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета в рамках государственного задания по научной деятельности (№ 0057-2019-0005, № 0817-2020-0007).

Литература

1. Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Роголин В.Е., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А., Каплунов И.А., Иванова А.И. Пластическая деформация меди в результате воздействия мощного ультрафиолетового наносекундного лазерного импульса // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. Вып. 16. С. 51-54. DOI: 10.21883/PJTF.2020.16.49856.18157
2. Khomich Yu., Malinskiy T., Rogalin V., Kaplunov I., and Ivanova A. Features of microrelief formation during laser treatment of Cu-Cr-Zr alloy surface for diffusion welding // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 939. P. 012035. DOI: 10.1088/1757-899X/939/1/012035
3. Khomich Yu.V., T Malinskiy.V., Mikolutskiy S.I., V Rogalin.E., Yamshchikov V.A., Kaplunov I.A., and Ivanova A.I. Powerful ultraviolet laser pulse impact on polished metals and semiconductors // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1697. P. 012254. DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012254

ПОВЕРХНОСТНАЯ КИСЛОТНОСТЬ НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ

Карташинская Е.С.^{1,2}, Высоцкий Ю.Б.²

¹*Институт физико-органической химии и углекислотной им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина*

²*Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина
elenafofomina-ne@yandex.ru*

Кислотно-основные свойства вещества являются ключевыми в биологии, органическом синтезе, фармации, токсикологии. Степень ионизированности соединения влияет на его растворимость в различных средах, что особенно важно изучении его поведения на различных межфазных границах. С развитием современных компьютеров и расчетных алгоритмов к экспериментальным методам оценки показателя кислотности (pK_a) добавились также и расчетные.

Целью данной работы было выявить зависимость величины константы диссоциации монослоев насыщенных карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ ($n=6-16$) на межфазной поверхности вода/воздух от длины их цепи, используя квантово-химический подход, разработанный и удачно апробированный нами ранее при описании пленкообразования одиннадцати классов неионогенных ПАВ. Предлагаемая модель включает расчет энергий Гиббса образования и димеризации карбоновых кислот в нейтральной и ионизированной формах, а также соответствующих мономеров, в водной и газовой фазах, и не требует построения каких-либо термодинамических циклов. Расчеты проведены с использованием полуэмпирических квантово-химических методов PM3 и PM6 в рамках электропроводящей модели экранирования COSMO.

Показано, что минимуму энергии Гиббса кластеризации соответствуют ассоциаты со степенью диссоциации $\alpha=0,5$. Выведена зависимость, связывающая величины поверхностного и объемного pK_a [1]. Из нее следует, что, в отличие от объемного pK_a , величина поверхностного pK_a зависит от длины цепи ПАВ, что обусловлено различием в энергии сольватации жирных хвостов соответствующих нейтральных и продиссоциировавших мономеров. Так, расчетные данные показали, что удлинение цепи карбоновых кислот на один CH_2 -фрагмент приводит к увеличению поверхностного pK_a на 0,43 единицы. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. [1, 2]

Литература

1. Vysotsky Yu.B.; Kartashynska E.S., Vollhardt D., Fainerman V.B. // J. Phys. Chem. C. 2020. Vol. 124. Pp. 13809-13818.
2. Wellen B.A., Lach E.A., Allen H.C. // PCCP. 2017. Vol. 19. Pp. 26551-26558.
3. Kanicky J.R.; Poniatowski A.F.; Mehta N.R.; Shah D.O. // Langmuir. 2000. Vol. 16. Pp. 172-177.

ПРИМЕНЕНИЕ ДАННЫХ ПО РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССАХ ГИДРИРОВАНИЯ

*Маркова М.Е., Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
a.a.stepacheva@mail.ru*

Современные тенденции интенсификации процессов требуют разработки новых технологий, направленных на снижение температуры, повышение эффективности и уменьшение тепло- и массообмена. В настоящее время большое внимание уделяется процессам жидкофазного гидрирования. Жидкофазные процессы обеспечивают эффективный тепло- и массообмен и простоту конструкции реактора. Для повышения эффективности жидкофазного гидрирования непрерывно ведется поиск новых эффективных растворителей. Кроме того, большинство промышленных химико-технологических процессов являются многофазными. Поэтому массоперенос газ/жидкость сильно влияет на их производительность.

Имеющиеся данные по абсорбции водорода в различных растворителях практически не дают информации о растворимости газа в диапазоне высоких температур и давлений, характерных для реальных процессов. Таким образом, особый интерес представляет измерение растворимости H_2 при условиях, близких к реальным.

Величина абсорбции газа в жидкости характеризуется двумя основными параметрами:

– количеством газа, растворившегося до образования насыщенного раствора, при данных условиях в предварительно дегазированной жидкости;

– количеством газа, десорбированного при полной дегазации жидкости, предварительно насыщенной газом при данных условиях.

Определение этих параметров проводят, как правило, двумя методами:

1) прямой волюметрический метод – измерение объема абсорбированного или десорбированного газа;

2) косвенный манометрический метод – измерение давления газа/жидкости в постоянном объеме.

В данной работе проводилось исследование процесса абсорбции водорода в полярных и неполярных растворителях для различных каталитических процессов. Абсорбцию водорода исследовали в диапазоне температур 100-300 °С и давлений 1.0-50.0 МПа с использованием реактора высокого давления Рагг-4307. Растворимость водорода была изучена для наиболее часто используемых в гидрировании растворителей: вода, пропанол-2, н-гексан, толуол, н-додекан.

Расчет термодинамических параметров абсорбции базируется на расчете равновесия двухфазных систем газ-жидкость. Наиболее часто

такое равновесие оценивается через коэффициенты фугитивности и активности. Фазовое равновесие в системах газ-жидкость требует равенства температуры, давления, а также парциальных фугитивностей компонентов в любой точке системы.

К уравнениям, пригодным для расчета коэффициентов фугитивности как жидкой, так и газовой фазы относятся уравнения состояния реальных газов Соаве, Редлиха-Квонга, Соаве-Редлиха-Квонга (СРК), Пенга-Робинсона, Бенедикта-Уэбба-Рубина-Старлинга, Плекера-Ли-Кеслера и т.д.. Эти уравнения являются кубическими и их решения пригодны как для расчета систем при фиксированном составе жидкости, так и при заданном составе газовой фазы.

Расчет констант фазового равновесия с использованием кубического уравнения состояния СРК позволил визуализировать влияние условий процесса на газожидкостное равновесие.

Зависимости константы фазового равновесия водорода от температуры и давления для исследуемых растворителей представлены на рисунках 1 и 2. Полученные диаграммы позволяют предсказать наиболее оптимальные условия проведения процессов гидрирования в различных средах.

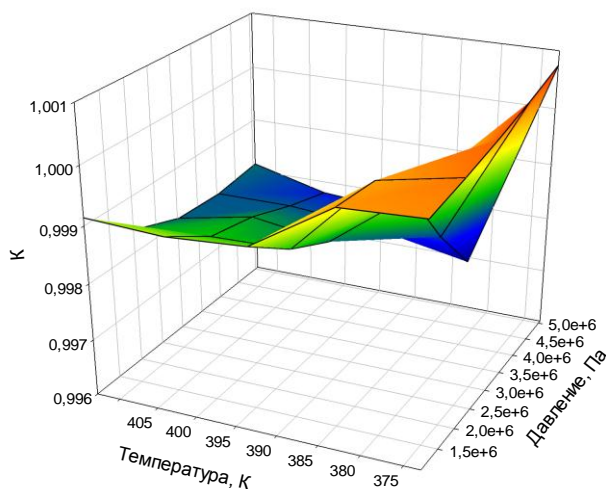


Рисунок 1. Зависимость константы фазового равновесия водорода от температуры и давления для воды

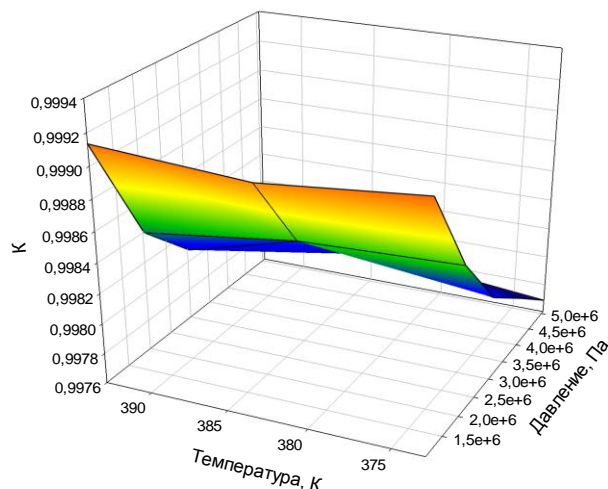


Рисунок 2. Зависимость константы фазового равновесия водорода от температуры и давления для гексана

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (программа У.М.Н.И.К., договор 5539ГУ/2020 от 04.07.2020) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 19-08-00318, 20-08-00080).

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦЕЛЛОБИОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РТ-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

*Манаенков О.В., Кислица О.В., Антонов Е.В., Раткевич Е.А., Матвеева В.Г.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
ovman@yandex.ru*

Исследования процессов гидролитического окисления дисахаридов являются первым шагом к разработке технологий прямой конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь, целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко использующиеся в химическом синтезе и различных областях промышленности. В частности, глюконовая кислота используется в пищевой, фармацевтической, текстильной и металлургической промышленности. Глюконовая кислота также является важным соединением с широкими перспективами использования в пищевой промышленности, медицине, в производстве моющих средств.

Цель данной работы – исследование процесса гидролитического окисления целлобиозы (4-(β -глюкозида)-глюкозы) до глюконовой и глюконовой кислот в присутствии Рт-содержащего катализатора на основе мезопористой матрицы сверхсшитого полистирола (СПС) – 3 % Рт/СПС MN270.

В ходе работы была разработана методика синтеза катализатора. Синтезированный катализатор был охарактеризован различными методами. В частности, при исследовании исходного СПС и катализатора методом низкотемпературной адсорбции азота было показано, что образцы являются преимущественно мезопористыми с высокоразвитой внутренней поверхностью. Для 3 % Рт/СПС MN270 наблюдается уменьшение площади поверхности и удельного объема, как микропор, так и небольших мезопор, что свидетельствует о формировании в них нанокластеров платины.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа, среднее содержание платины в катализаторе составило 2,91 %, что практически соответствует расчётному теоретическому значению и говорит об оптимальной методике синтеза катализатора.

В ходе исследования катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены фотографии металлических кластеров (рисунок 1, а). Гистограмма распределения частиц по размерам представлена на рисунке 1, б. Средний размер кластеров платины составил 2,8 нм. По результатам исследования, можно сделать вывод, что наночастицы платины равномерно распределены в объеме гранул, а металлическая корка на поверхности полимера отсутствует.

В ходе работы была показана перспективность использования Рт-содержащих каталитических систем на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола в процессе гидролитического окисления

целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот. При температуре 145 °С, давлении O₂ 5 бар, весовом соотношении субстрат/катализатор 4/1 выход глюконовой и глюкаровой кислот достигает 21,6 и 63,4 %, соответственно. Синтезированный катализатор оказался стабильным в гидротермальных условиях процесса и был использован, минимум, в трёх последовательных циклах использования, без заметной потери активности.

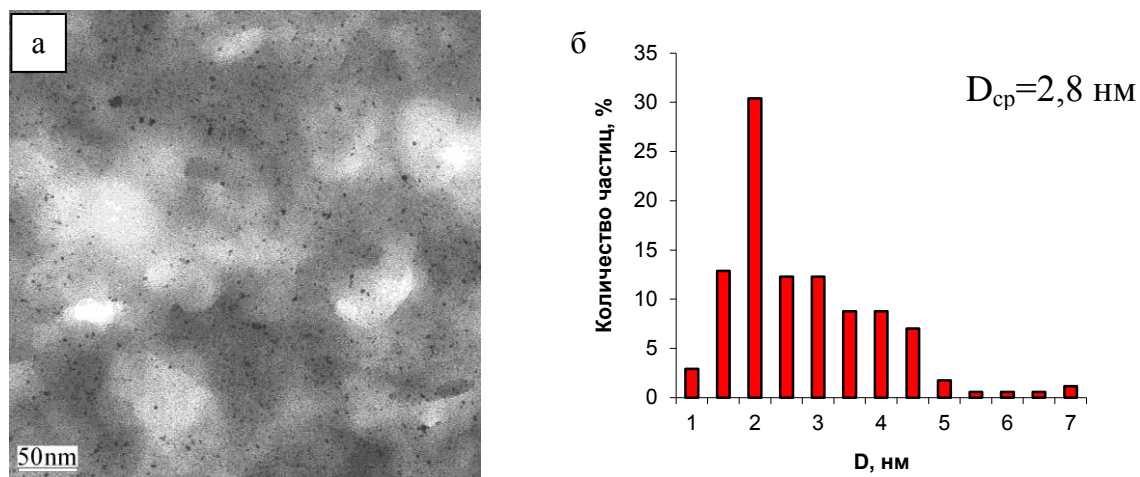


Рисунок 1. а – ПЭМ фотография образца 3 % Pt/CPC MN270; б – гистограмма распределения размеров нанокластеров платины

Полученные результаты в перспективе могут быть использованы для создания технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь, целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко использующиеся в химическом синтезе, пищевой, фармацевтической и других областях промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00490) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 20-08-00079, 19-08-00414).

КИНЕТИКА НАБУХАНИЯ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Ковтун А.И., Мисюра А.Г.

*Институт прикладных проблем физики и биофизики НАН Украины,
Киев, Украина*

Anna-kovtun@ukr.net

Характерным свойством полимерных гидрогелей является способность к ограниченному набуханию в воде и других полярных жидкостях. Изучение процессов набухания гидрогелей имеет важное значение при решении различных актуальных задач (например, удержание влаги в почвах, препараты пролонгированного действия в медицине, иммобилизация ферментов, клеток в гидрогелях и их использование в биотехнологиях и др.).

Гидрогели поливинилового спирта (ПВС), полученные методом заморозки/оттаивания, выделяются в отдельную группу, называемую криогелями. Благодаря механической прочности, биосовместимости и хорошей эластичности криогели ПВС перспективны для применения в различных областях медицины, науки и техники. Присутствие добавок различной природы влияет на структуру и свойства криогелей ПВС. Так, в присутствии добавок поверхностно-активных веществ в количестве до 1% образуются макропористые криогели ПВС с размером пор от 2 до 10 мкм [Лозинский В.И., 2003]. Результаты электронной микроскопии [Cascone M.G., Maltinti S., 1999] свидетельствуют о формировании более упорядоченной и гомогенной структуры криогеля ПВС в присутствии декстрана, в то время как в присутствии хитозана нарушается образование кристаллов ПВС, что ведет к формированию материала с менее регулярной, более пористой структурой. Такие гидрогели характеризуются более высокой способностью к набуханию, что является важным свойством в системах доставки лекарственных веществ.

Целью данной работы было изучение влияния добавки натрия карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), глутарового альдегида и борной кислоты на кинетику набухания криогелей на основе поливинилового спирта. В работе использовали ПВС и КМЦ с молекулярными массами 20 kDa. Криогели получали следующим образом: раствор ПВС с добавкой глицерина в качестве пластификатора в присутствии или без добавок карбоксиметилцеллюлозы натрия, глутарового альдегида (ГА) и борной кислоты (БК) подвергали заморозке при -20°C в течение 18ч с последующим оттаиванием и проведением двух повторных циклов заморозки/оттаивания продолжительностью по 1ч. Были получены 4 вида криогелей на основе: 1) ПВС; 2) смеси ПВС с КМЦ; 3) ПВС с добавкой ГА (0,04%); 4) ПВС с добавкой БК (0,37мас.%). Глутаровый альдегид и борная кислота выступают в роли сшивающего агента для поливинилового

спирта. Степень набухания (α) криогелей в физиологическом растворе при 37⁰С определяли по уравнению:

$$\alpha = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \cdot 100\%$$

где W_d и W_s – масса образца сухого и набухшего криогеля соответственно.

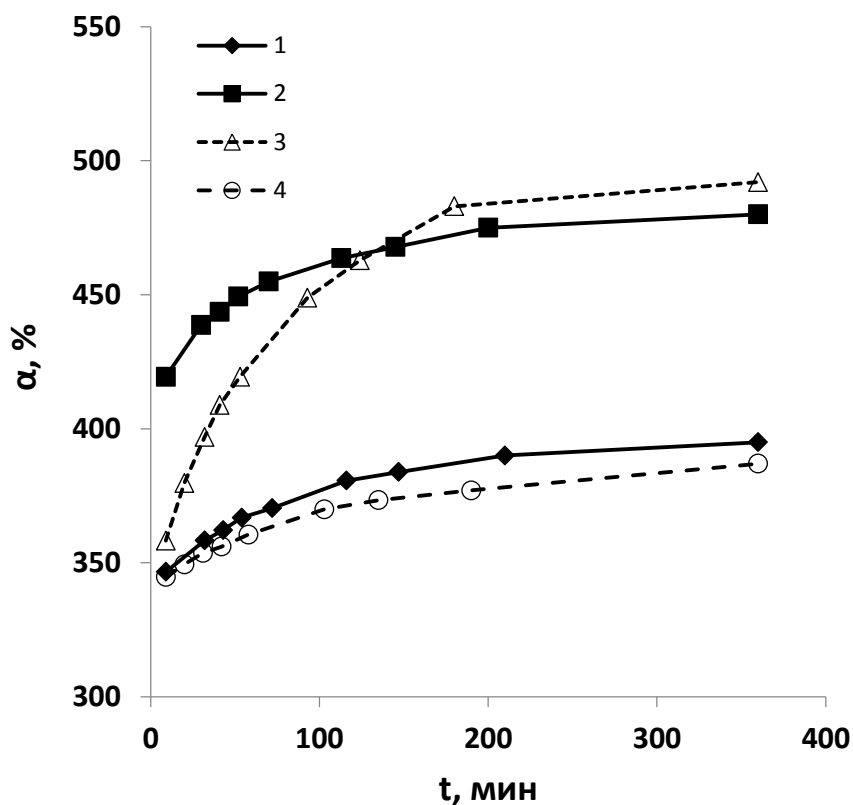


Рисунок 1. Кинетика набухания криогелей ПВС в физиологическом растворе:
 1 – криогель ПВС, $C_{\text{ПВС}}=15\%$; 2 – криогель на основе смеси ПВС с КМЦ, $C_{\text{ПВС}}=15\%$,
 $C_{\text{КМЦ}}=0,11\%$; 3 – криогель ПВС с добавкой ГА, $C_{\text{ПВС}}=15\%$, $C_{\text{ГА}}=0,04\%$; 4 – криогель
 ПВС с добавкой БК, $C_{\text{ПВС}}=15\%$, $C_{\text{БК}}=0,37\%$

Из рисунка 1 видно, что криогель ПВС характеризуется невысокой степенью набухания. В присутствии КМЦ степень набухания увеличивается примерно на 25% по сравнению с криогелем индивидуального ПВС, что может быть обусловлено формированием более рыхлой структуры геля. Наименьшая величина степени набухания в присутствии БК, вероятно, обусловлена формированием более компактной структуры вследствие беспорядочного соединения линейных цепей ПВС поперечными связями в результате комплексообразования. Криогели ПВС в присутствии ГА характеризуются наибольшим ростом степени набухания во времени и максимальной равновесной набухаемостью. Сшивка цепей ПВС ГА вероятно препятствует компактной упаковке ПВС и образованию водородных связей при криоструктурировании, что подтверждается более низким значением гелевой фракции (75%) по сравнению с исходным криогелем ПВС (87%).

STUDY OF SELF-ASSEMBLY IN MIXTURES OF FULLERENES WITH A HIGH BOILING SOLVENT

Malyshev M.D.¹, Komarov P.V.^{1,2}, Ivanov V.A.³, Tung S.-H.⁴

¹Tver State University, Tver, Russia

²Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia

³Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

⁴National Taiwan University, Taipei, Taiwan

pv_komarov@mail.ru

With advantages such as low cost, lightweight, ease of manufacturing process, mechanical flexibility, etc., plastics solar cells (PSC) are a promising alternative to conventional silicon-based ones. Fullerenes are the most commonly used electron acceptors in such devices. Despite the high polarizability of fullerene molecules, their solubility in polar solvents (acetone, acetonitrile, dimethyl sulfoxide, etc.) is negligible. For this reason, in order to obtain various nanomaterials, the fullerene surface must be modified. Depending on the surface modifier's chemical nature, fullerene derivatives can self-assemble into a wide range of supramolecular structures. Recent experimental studies have found evidence of phenyl-C71-butyric acid (PC71BM) crystallization in the presence of high boiling point octane-based additives. The use of combined solvents containing additives such as octanedithiol, diiodoctane, and others in the technological process of forming photoactive layers increases the solar energy conversion efficiency of PSC up to 10% and higher. To date, the mechanism of the effect of solvent additives on the morphology of photoactive layers is not fully understood.

In the report, we discuss the results of computer simulations of mixtures of phenyl-C61-butyric acid (PC61BM) and PC71BM with a high-boiling solvent 1,8-octanedithiol (ODT). All calculations were performed using the method of atomistic molecular dynamics. The distribution of PC71BM molecules in the simulation cell indicates three-dimensional network structures formed by two interpenetrating phases: fullerenes and ODT molecules. Interestingly, in the case of the PC61BM/ODT mixture, ordered aggregates' formation is not observed. In our opinion, the difference in self-assembly processes of PC61BM/ODT and PC71BM/ODT is due to a delicate balance of the fullerene/ODT interaction. Also, we discuss the peculiarities of the shape of the C61 and C71 spheroids on the fullerene aggregate morphology.

The results obtained are beneficial for a better fundamental understanding of additives' effect on the evolution of mixtures of conjugated polymers / modified fullerenes, which is crucial in developing new highly efficient organic photovoltaic devices.

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 19-53-52004) using supercomputers at Joint Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences (JSCC RAS).

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ОРТОВАНАДАТА ТУЛИЯ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Кондратьева О.Н.¹, Никифорова Г.Е.¹, Гуревич В.М.²

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, Россия
olga.kondratieva@igic.ras.ru

Ортованадат тулия, $TmVO_4$, принадлежит к семейству редкоземельных цирконов $REEVO_4$ ($REE =$ редкоземельный элемент), обладающих при комнатной температуре тетрагональной кристаллической структурой (пр. гр. $I4_1/amd$). Магнитные, оптические и теплофизические свойства ортованадата тулия в области низких температур изучены достаточно подробно. Согласно этим данным, при понижении температуры $TmVO_4$, подобно $DyVO_4$ и $TbVO_4$, претерпевает ян-теллеровский фазовый переход из тетрагональной в орторомбическую фазу при $T_C \approx 2.1$ К. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования теплофизических свойств $TmVO_4$ в области высоких температур. Высокотемпературные теплоемкость ($C_{p,m}$) и температуропроводность (α) ортованадата тулия были исследованы с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, термический анализатор Netzsch STA 449 F1 Jupiter) и лазерной вспышки (анализатор температуропроводности Netzsch LFA 457 MicroFlash). На рисунке 1. приведена температурная зависимость теплоемкости ортованадата тулия, полученная в настоящей работе, а также данные из работ [1, 2]. Аномалий на кривой $C_{p,m}$ в области высоких температур не выявлено.

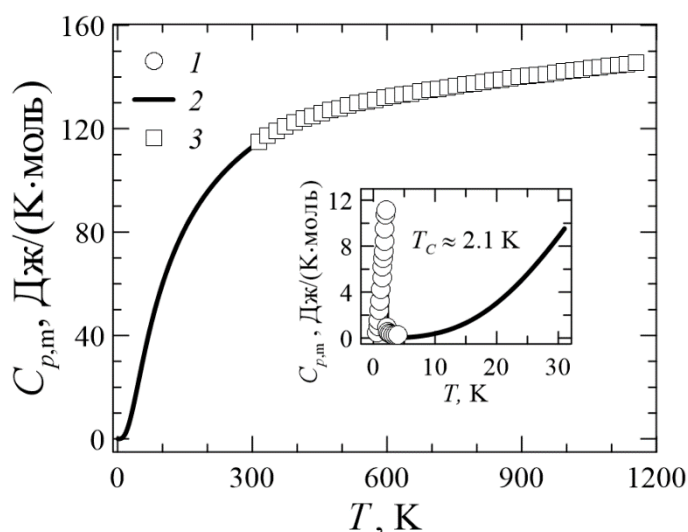


Рисунок 1. Температурная зависимость теплоемкости $TmVO_4$:
1 – данные работы [1]; 2 – данные работы [2]; 3 – данные ДСК

В совокупности с данными адиабатической калориметрии [2], результаты измерения теплоемкости методом ДСК, позволили рассчитать температурные зависимости стандартных термодинамических функций (энтропия $\Delta^T_0 S_m^\circ$, изменение энтальпии $\Delta^T_0 H_m^\circ$ и приведенная энергия Гиббса $-\{G_m^\circ(T)-H_m^\circ(0)\}/T$) в широком интервале температур. На основе сглаженных значений теплоемкости и температуропроводности для $TmVO_4$ в области 300–1200 К была рассчитана температурная зависимость теплопроводности:

$$\lambda = \rho \times \alpha \times c_p,$$

где ρ – плотность керамического образца, определенная методом гидростатического взвешивания; c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследование температуропроводности было выполнено в научно-исследовательском центре коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».

Литература

1. Cooke A.H., Swithenby S.J., Wells M.R. // Solid State Commun. 1972. Vol. 10. Pp. 265-268.
2. Kondrat'eva O.N., Ryumin M.A., Morozova E.A. et al. // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2019 June 19-23, 2019. St. Petersburg, Russia: Book of Abstracts. St. Petersburg: Petropolis PH. Ltd. 2019. 382 p.

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОГО Pd-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

Коршакова А.А., Никошвили Л.Ж.

*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
nasti.chernichka@mail.ru*

Селективное гидрирование алкинов в алкены является важным промышленным процессом, используемым для удаления соединений алкинов в производстве полимерных олефинов, получения фармацевтических препаратов и других продуктов тонкого органического синтеза, а также в лабораторной практике. Гидрирование алкинов протекает как двухступенчатая реакция путем последовательного присоединения двух атомов водорода к адсорбированной на катализаторе молекуле алкина. На первой стадии алкин парциально гидрируется до соответствующего алкена, в то время как на второй стадии алкеновый промежуточный продукт гидрируется до алкана. Поскольку целевым продуктом является алкен, одна из основных проблем заключается в том, чтобы избежать или свести к минимуму чрезмерное гидрирование алкена до алкана, которое протекает довольно легко [1]. Например, удаление фенилацетилена из его смеси со стиролом имеет решающее значение в промышленности, поскольку фенилацетилен действует не только как своего рода примесь в стирольной смеси, но и как яд для последующей полимеризации стирола. Наиболее широко используемым методом удаления фенилацетилена является превращение его в стирол путем селективного гидрирования в присутствии катализаторов, благодаря чему снижается концентрация фенилацетилена при одновременном увеличении концентрации стирола [2]. Значительное внимание уделяется катализаторам на основе палладия, благодаря их высокой селективности гидрирования по отношению к стиrolу за счет более высокого адсорбционного сродства к тройным связям [3].

В рамках данной работы изучено влияние некоторых факторов на протекание реакции селективного гидрирования фенилацетилена до стирола. Гидрирование фенилацетилена до стирола проводилось при атмосферном давлении водорода с использованием катализатора 1%-Pd/MN100, полученного пропиткой полимера MN100 раствором ацетата Pd в тетрагидрофуране. В ходе исследования процесса гидрирования фенилацетилена варьировали следующие параметры: нагрузку на катализатор (5106 моль(фенилацетилена)/моль(Pd), 10214 моль(фенилацетилена)/моль(Pd)), природу растворителя (толуол, этанол, 2-пропанол), температуру (90°C, 70°C, 65°C), степень окисления Pd (использовали, как восстановленный в токе водорода катализатор, так и невосстановленный катализатор (в исходной форме)). Также проводилась

модификация катализатора 1%-Pd/MN100 соединениями щелочных металлов (Na_2CO_3 и K_2CO_3 , с концентрацией раствора 0.0175 моль/л).

Для обеспечения высокой селективности (>97%) были подобраны следующие условия гидрирования: растворитель – толуол, температура 90°C, невосстановленный катализатор 1%-Pd/MN100 при нагрузке 5106 моль(фенилацетилен)/моль(Pd). Модификация данного катализатора раствором Na_2CO_3 позволила повысить селективность по отношению к стиролу с 97.6% до 99.5% при конверсии фенилацетилен 95%. В случае применения в качестве модификатора K_2CO_3 селективность по отношению к стиролу достигала 98.5% при 95% конверсии фенилацетилен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-19-00386).

Литература

1. Markov P.V., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Wärnå J., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y., Murzin D.Y. Particle size effect in liquid-phase hydrogenation of phenylacetylene over Pd catalysts: experimental data and theoretical analysis // Chem. Eng. J. 2019. Vol. 358. Pp. 520-530.
2. Fan Q., He S., Hao L., Liu X., Zhu Y., Xu S., Zhang F. Photodeposited Pd nanoparticles with disordered structure for phenylacetylene esmihydrogenation // Sci. Rep. 2017. ID: 42172.
3. Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zolotukhina A.V. Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene by Pd nanocatalysts encapsulated into dendrimer networks // Mol. Catal. 2019. Vol. 469. Pp. 98-110.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ОТХОДОВ СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Луговой Ю. В., Антонов Н.А., Чалов К.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
pn-just@yandex.ru*

Потребление полимерной продукции непрерывно растет и к 2018 году мировое производство полимеров достигло объема 280 миллионов тонн/год [1]. Полимерные отходы образуются в процессе производства и потребления полимерной продукции и с одной стороны, создают экологическую проблему, с другой стороны – представляют собой углеродсодержащее сырье с высокой теплоценностью [2].

Одной из перспективных технологий утилизации полимерных отходов с высоким коэффициентом использования потенциала перерабатываемого сырья является каталитический пиролиз [3]. Технология каталитического пиролиза полимерных отходов осуществляется в замкнутом технологическом цикле и направлена на получение ценных для химической промышленности продуктов, газообразных и жидких топлив. В настоящее время достаточно актуален вопрос переработки подлежащих рециклингу отходов сшитого полиэтилена, поэтому исследование и разработка процесса каталитического пиролиза, вероятно, позволит приблизиться к решению проблем утилизации подобного вида полимерных отходов и отходов полимеров в целом.

Исследование процесса пиролиза отходов сшитого полиэтилена осуществлялось на лабораторной установке с использованием периодического реактора с неподвижным слоем сырья при температурах процесса 500, 550, 600°C. Процесс пиролиза проводился в среде азота в течение 96 минут. Для экспериментов были выбраны отходы сшитого полиэтилена (Рех-а) с размером частиц от 1 до 2 мм. Для исследования газообразных продуктов пиролиза использовался аналитический комплекс, состоящий из двух газовых хроматографов [4]. Исследование каталитического пиролиза проводилось при температуре 550 °С, а в качестве катализатора был выбран H-ZSM-5, который применялся в процессе как путем прямого внесения в состав полимерной навески, так и посредством вынесения катализатора из зоны прямого контакта с исходным сырьем.

Согласно результатам исследования, при увеличении температуры некаталитического процесса с 500 до 600 °С массовая доля жидких продуктов пиролиза сшитого полиэтилена возрастает с 43,5% до 71%, а массовая доля неперегоняемого остатка уменьшается с 33,5% до 1,5%. Следует отметить, что масса газообразных продуктов некаталитического пиролиза принимает близкие значения для всего исследуемого интервала температур.

Использование цеолита H-ZSM-5 в процессе пиролиза ускоряло деструкцию сшитого полиэтилена. Согласно полученным данным, использование H-ZSM-5 посредством прямого внесения в полимерную пробу приводило к большей деструкции жидких и газообразных продуктов по сравнению с использованием вынесенного катализатора. Для случаев вынесенного катализатора из зоны прямого контакта с сырьем и прямого внесения катализатора наблюдалось уменьшение массовой доли жидких продуктов пиролиза в 1,3 раза и в 2 раза и увеличение массы пиролизного газа в 1,8 раза и в 3 раза, по сравнению с некаталитическим процессом соответственно. Использование вынесенного катализатора H-ZSM-5 способствовало образованию воскообразной массы, которая образовывалась вместо жидких продуктов пиролиза, что объясняется меньшим временем взаимодействия катализатора с сырьем и, вероятно, меньшим влиянием на термодеструкцию.

Объемы газообразных продуктов пиролиза при прямом внесении катализатора и в случае катализатора вынесенного из зоны прямого контакта с сырьем в 3 раза и в 2,5 раза больше по сравнению с некаталитическим процессом соответственно. Данные по составу и теплоте сгорания пиролизных газов находятся в полном соответствии с данными по массовым выходам и объемам получаемых газообразных продуктов, поскольку в случае прямого внесения катализатора концентрация углеводородов C₃-C₄ в газе пиролиза в 1,5 раза меньше, чем при вынесенном катализаторе. Значение низшей объемной теплоты сгорания для случаев катализатора при прямом внесении и для вынесенного катализатора составили 63,7 МДж/м³ и 121,3 МДж/м³, соответственно.

Таким образом, применение цеолитного катализатора H-ZSM-5 позволяет управлять глубиной протекания процесса термодеструкции отходов сшитого полиэтилена, а также управлять характеристиками и свойствами получаемых продуктов в достаточно широком интервале посредством выбора способа применения катализатора и контроля времени его контакта с сырьем.

Литература

1. Гальчева А.В. Россия на треть увеличила ввоз пластикового мусора // РБК: онлайн журнал. 2019. URL: <https://www.rbc.ru/economics/30/08/2019/5d67e17f9a7947d966d7fd3d> (дата обращения 24.03.2021)
2. Ielovich M. Plant Biomass as a Renewable Source of Biofuels and Biochemicals // M. Ielovich // Lambert Academic Publishing. 2013. P. 60.
3. Ratnasari D., Nahil M., Williams P. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2017. Vol. 124. Pp. 631-637.
4. Луговой, Ю.В. Антонов Н.А., Чалов К.В., Степачева А.А., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М., Сульман М.Г. Термическая переработка древесных отходов // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. № 12. С. 562.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кожкенова Н.¹, Конюхов В.Ю.¹, Овчинников-Лазарев М.А.², Спицин Б.В.²

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия
volkon_1@mail.ru*

Наноалмаз, ультрадисперсный алмаз – это углеродная наноструктура размером от 1 до 10 нанометров, атомы в кристаллической решетке которой расположены так же, как и в алмазе. Внешне представляет собой полидисперсный светло-серый порошок, состоящий из агломератов размером от одного до сотен микрометров. Как и все наноуглеродные материалы: графен, фуллерен, углеродные нанотрубки и т.д., наноалмаз обладает уникальными свойствами, что позволяет использовать его в качестве мощного структурообразователя в различных материалах для существенного улучшения их характеристик.

В этой связи с каждым годом расширяется область их применения. На кафедре физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева методом обращенной газовой хроматографии исследовали адсорбционные свойства красочных пигментов [1].

Представляло интерес провести аналогичные исследования наноалмазов и их модификаций. Измерения проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с катарометром в качестве детектора. Газом-носителем служил гелий с объемной скоростью 30 см³/мин. Тонкодисперсный порошок алмазов наносили на поверхность инертного носителя, который затем помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см. Тестирующие вещества (вода, гексан, хлороформ, ССl₄, этанол) вводили в испаритель хроматографа с помощью микрошприца объемом 1 мкл. Время удерживания t исследуемых веществ на выбранном носителе было пренебрежимо мало по сравнению с t на алмазах.

Получили изотермы адсорбции тестирующих веществ при различных температурах T , обрабатывая хроматографические пики по стандартной методике [1]. Из изотерм при постоянных значениях адсорбции a строили изостеры в координатах $\ln P$ против $1/T$. Для всех выбранных значений a опытные точки в указанных координатах группировались вдоль прямых, это позволило вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции q_{st} при различных степенях заполнения поверхности θ . Дифференциально-молярные теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе определяли из зависимости удельного удерживаемого объема $\ln V$ от обратной температуры T^{-1} .

Литература

1. Конюхов В.Ю., Десяцкова А.М., Фомина Ю.С. Исследование гидрофильности поверхности модифицированных органических пигментов методом обращенной газовой хроматографии // Химическая термодинамика и кинетика. Сб. материалов Девятой Международной научной конференции. Тверь. 2019. С. 159-160.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ РАЗНЫХ ТИПОВ КИНЕТИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ

Милёхин Ю.М., Коптелов А.А.

Федеральный центр двойных технологий «Союз», Дзержинский, Россия
aakoptelov@gmail.com

Задача об определении периода задержки самовоспламенения (теплового взрыва) конденсированного энергетического материала (ЭМ) без учета диффузионных процессов в изопериболических условиях сводится к решению системы уравнений теплопроводности (1) и кинетики (2) с начальным (3) и граничными (4) условиями:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = a(T) \cdot \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{k}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{Q}{C(T)} \cdot A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha), \quad (2)$$

$$T(x, 0) = T_0, \quad (3)$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x}(R, t) = H(T_S - T), \quad \frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = 0, \quad (4)$$

где $T = T(x, t)$ – температура; x – координата; t – время; α – степень превращения (конверсия); a – температуропроводность; C – удельная теплоемкость; Q – теплота реакции (Дж/кг); E – энергия активации; A – предэкспоненциальный множитель; $f(\alpha)$ – дифференциальная функция конверсии; λ – теплопроводность; H – эффективный коэффициент теплообмена; T_0 и T_S – начальная температура и температура окружающей среды; $k = 0, 1, 2$ соответственно для плоской, цилиндрической и сферической геометрии; R – полутолщина пластины или радиус бесконечного цилиндра или шара.

Наиболее часто используемые формы функции $f(\alpha)$:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n (\alpha_0 + \alpha)^m, \quad (5)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n [1 - j(1 - \alpha)]^m, \quad (6)$$

где α_0 – критерий автокаталитичности, $1-j$ – аналог α_0 .

Метод решения системы (1)-(4), предложен в работе [1]; в зависимости от вида $f(\alpha)$ правый член уравнения (1) (функция тепловыделения) имеет следующий вид:

при $n = 1$ и $m = 0$ в формулах (5) и (6) (реакция первого порядка)

$$F(T, x, t) = C^{-1} Z Q \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left[-Z \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt\right], \quad (7)$$

при $n = 1$ и $m = 1$ в (5) (автокатализ первого порядка)

$$F(T, x, t) = C^{-1} Z \alpha_0 Q \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{\exp\left[(1 + \alpha_0) Z \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt\right] (1 + \alpha_0)^2}{\left\{1 + \alpha_0 \exp\left[(1 + \alpha_0) Z \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt\right]\right\}^2}, \quad (8)$$

при $n = 0$ и $m = 1$ в формуле (6)

$$F(T, x, t) = C^{-1}Z(1 - j)Q \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left[jZ \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt\right]. \quad (9)$$

Сравнение расчетных зависимостей температуры в центре образца в виде шара диаметром 4.6 мм от времени приведено на рисунке 1 для одинаковых ТФХ [1] и условий теплообмена. Применение функции (7) приводит к заниженным значениям времени задержки взрыва τ по сравнению с экспериментом. При расчете по уравнению (8) после максимального подъема (~ 9 К) температура плавно снижается. Применение уравнения (9) приводит к прекращению счета при $t = \tau = 7863$ с из-за резкого скачка $d\alpha/dt$ [1].

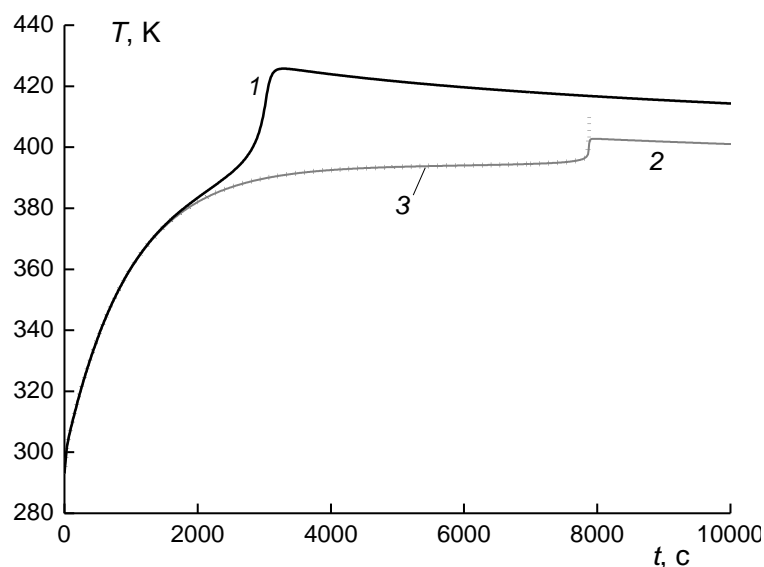


Рисунок 1. Расчетная зависимость температуры центра образца ЭМ от времени экспозиции при $T_S = 394$ К, $T_0 = 293$ К, $H = 10$ Вт/(м²·К). Кривые 1, 2 и 3 (точки) соответствуют функциям тепловыделения (7), (8) и (9)

Задание тепловыделения в форме уравнения (9) лучше всего соответствует физике процесса взрыва композиций, содержащих нитроэферы (развитие цепной реакции после достижения определенной концентрации оксидов азота). Расчетный период задержки взрыва удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [1,2]. Кроме того, время машинного счета вдвое меньше по сравнению с применением уравнения автокатализа (8).

Литература

1. Коптелов А.А., Милёхин Ю.М., Матвеев А.А., Коптелов И.А., Рогозина А.А. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 8. С. 1033-1040.
2. Коптелов А.А., Коптелов И.А., Матвеев А.А., Рогозина А.А. // Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 2. С. 96-101.

ЖЕЛЕЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ДОНЕЦКОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

Корвякова Н.П.¹, Ожегова Л.Д.¹, Вишняк Ю.Ю.¹, Соболев О.В.²

¹Институт физики горных процессов, Донецк, Украина

²Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,

Макеевка, Украина

sluck@mail.ru

Природа происхождения газов, содержащихся в угленосных отложениях, окончательно не установлена. На шахте им. А.Ф. Засядько встречается метан, близкий к мантийному происхождению, мигрирующий по разломам кристаллического фундамента и тектоническим нарушениям в осадочной толще из верхних слоев мантии.

В работе [1] придерживались гипотезы, что ключевым моментом в образовании природного газа является присутствие железного катализатора. В природных условиях содержание и состав минералов обычно неоднородны, размеры минеральных частиц, содержание воды в порах, толщина пласта и степень контакта реагентов с активными центрами катализа могут варьировать в широких пределах. Из лабораторных исследований были сделаны выводы, что угольные пласты, в которых основное количество это трехвалентный пирит и марказит, являются невыбросоопасными. Где же преобладает двухвалентное железо, например $FeCO_3$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и FeS_2 , наблюдается большое количество метана, и данные шахтопласты становятся выбросоопасными.

Таким образом, железо в углях присутствует в виде трех соединений: трехвалентное (пирит – марказит), двухвалентное – сидерит ($FeCO_3$) и сульфаты с разным содержанием воды $FeSO_4 \cdot nH_2O$. Трехвалентное железо сосредоточено в основном в плоских выделениях в межслойном пространстве угля, а двухвалентное железо – в кластерах, которые более или менее равномерно распределены по объему угля.

В работе [2] выделены типы формирования состава шахтных вод в Донбассе и проведена оценка их влияния на состояние окружающей среды. По анионному составу шахтные воды относятся к хлоридно-сульфатным с уменьшением содержания хлор-иона к 2015 г. в связи со снижением притока в шахты хлоридно-натриевых подземных вод. По катионному составу это преимущественно магниевые-натриевые воды, нейтральные, со значительным ростом концентрации Fe и величины минерализации к 2015 г., что обусловлено усилением процессов окисления сульфидов и растворения сульфатов в затопленных шахтах.

В данной работе на первом этапе методами оптической микроскопии провели исследования шахтной воды, взятой из водоотлива шахты им. А.Ф. Засядько.

На фотографии, полученной при испарении капли, четко видны дендритные кристаллики, предположительно $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, т.к. согласно

диаграмме состояния системы $H_2O - FeSO_4 \cdot [3]$, ниже температуры $T=56,7\text{ }^\circ\text{C}$ выпадают кристаллы гептагидрата сульфата железа, который при комнатной температуре $T=20,0\text{ }^\circ\text{C}$ находится в закристаллизованном виде.

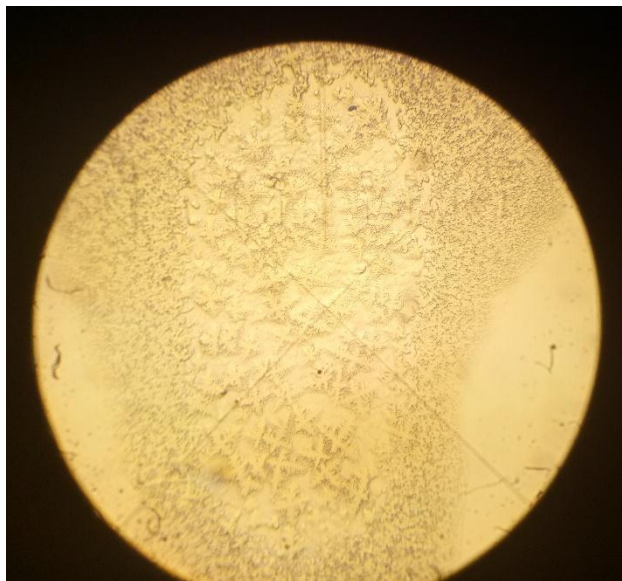


Рисунок 1. Капля при увеличении $\times 200$

Следующий этап в нашей работе будет направлен на обнаружение корреляции между количеством железа и количеством метана с выбросоопасностью участка шахтопласта. Эксперименты планируются проводиться физическими, химическими, термогравиметрическими и др. методами исследования.

Литература

1. Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов. К.: Наукова думка. 2010. 423 с.
2. Гавришин А.И. Применение цифровой классификационной технологии при анализе техногенных изменений окружающей среды в Восточном Донбассе // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2020. № 1. С. 11-17.
3. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Изд-во «Химия». 1972. 248 с.

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИЩЕННОСТИ КОНСТРУКЦИЙ И СООРУЖЕНИЙ

Королёв В.П.

Приазовский государственный технический университет,

Мариуполь, Украина

center_sts@ukr.net

В современных условиях программно-целевого развития научных исследований реализация фундаментальных и прикладных разработок связана с основными этапами инновационного процесса. Проблематика важнейших приоритетов научно-технической политики отражает широкий спектр задач обеспечения технологической безопасности в основных отраслях экономики, эффективное решение которых невозможно без междисциплинарного взаимодействия ведущих научных школ, проектных институтов и промышленных предприятий. Методология постановки и реализации задач данного исследования связана с результатами работ [1, 2], выполненных в рамках государственной целевой комплексной программы (ГЦКП) НАН Украины «Проблемы ресурса и безопасности эксплуатации конструкций, сооружений и машин» под научным руководством академика Б.Е. Патона. Организационно-методическое построение ГЦКП включало научно-техническую, отраслевую и региональные составляющие.

Проблема обеспечения технологической безопасности и коррозионной защищенности наиболее актуальна для объектов металлургической, коксохимической, горно-рудной промышленности Донбасса. В период 2004-2014 гг. научно-техническое сопровождение региональной составляющей ГЦКП осуществлялось на принципах государственно-частного партнерства при координации Председателя Донецкого научного центра академика НАН Украины В.П. Шевченко. Основными участниками данного проекта являлись Донецкий национальный технический университет (ДНТУ), Приазовский государственный технический университет (ПГТУ), Донбасский центр технологической безопасности (ДонЦТБ, г. Макеевка) ООО «Украинский институт стальных конструкций им. В.Н. Шимановского», ООО «Конструкция», ПрАО «Донецксталь-металлургический завод», ПАО «Металлургический комбинат «Азовсталь».

Цель статьи – формирование процессного подхода к управлению показателями коррозионной защищенности конструкций и сооружений на основе сбалансированных индексов инновационного развития средств и методов технико-экономической защиты промышленных объектов.

Как процесс самопроизвольного разрушения, коррозия обусловлена термодинамической нестойкостью металлов и характеризуется изменением потенциала Гиббса ($\Delta G < 0$). Сущность инновационного потенциала коррозионной защищенности определяют возможности

системы противокоррозионной защиты конструкций (СПЗК) удовлетворять требованиям технико-экономической безопасности с учетом приемлемого риска. Сложные вопросы выявления факторов коррозионного разрушения и управления параметрами СПЗК связаны с обоснованием кинетических зависимостей гетерогенных процессов, протекающих на границах раздела «металл – покрытие – среда». К сожалению, имеет место неопределенность характеристик качества, надежности и безопасности, что снижает технологическую рациональность и эффективность СПЗК.

Теоретическое и экспериментальное обоснование определяющих параметров коррозионного состояния (ОПКС) средств первичной и вторичной защиты выполнено в работах проф. Ю.Б. Высоцкого на основе физико-химического моделирования деградационных процессов [1]. Разработанные математические модели с достаточной адекватностью описывают поведение защитных свойств покрытий во времени и обеспечивают возможность развивать расчетные методы подтверждения соответствия показателей качества (TQM) и программ обеспечения надежности (ПОН) конструкций и сооружений. Качественные и количественные характеристики ОПКС позволили, наряду с десятибалльной шкалой коррозионной стойкости (см. ГОСТ 9.908), сформировать матрицу управления и модели рационального выбора, определить уровни надежности и технологической безопасности СПЗК [2].

В период 2005-2008 гг., являясь главным научным сотрудником ДонЦТБ, проф. Ю.Б. Высоцкий уделял значительное внимание вопросам методического обеспечения сертификации строительной продукции по показателям коррозионной стойкости и долговечности.

Проф. Ю.Б. Высоцкий умело внедрял результаты работ испытательной лаборатории (ИЛ) «Антикор-Дон» 025 (сертификат №2Т 773 согласно ДСТУ ISO/IEC 17) в требования технических регламентов производственных процессов. Творческие работы и научно-технические разработки проф. Ю.Б. Высоцкого нашли отражение при формировании основных положений строительных норм ДСТУ Б В.2.6-193 «Защита металлических конструкций от коррозии. Требования к проектированию».

Квалиметрическое оценивание показателей качества, надежности и безопасности открывает новые перспективы управления инновационным потенциалом коррозионной защищенности на принципах постоянного улучшения концепции *Lean Six Sigma* и построения цифровой платформы базы данных СПЗК.

Литература

1. Королёв В.П., Высоцкий Ю.Б., Шевченко О.Н. Технологическая безопасность и совершенствование нормативной базы противокоррозионной защиты в металлостроительстве // Физико-химическая механика материалов. 2012. № 2. С. 123-130.
2. Korolov V., Vysotskiy Y., Filatov Y., Korolov P. Risk Assessment and Quality Assurance Of Corrosion Protection For Steel Structures Of Industrial Facilities // EUROCORR-2013: Estoril, Portugal. Book of Abstracts. Pp. 719-723.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТИТАНАТЕ СТРОНЦИЯ

Коротков Л.Н.¹, Короткова Т.Н.², Аль Джаафари Ф.Д.¹

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

²Воронежский институт МВД РФ, Воронеж, Россия

l_korotkov@mail.ru

Титанат стронция (SrTiO_3) принадлежит к известному семейству перовскитов [1]. При понижении температуры объемный SrTiO_3 претерпевает переход из кубической ($Pm\bar{3}m$) в тетрагональную сегнетоэластическую фазу ($I4/mcm$) при $T_C \approx 110$ К. Сегнетоэлектрический фазовый переход в SrTiO_3 , не реализуется, однако он может быть индуцирован путем введения в материал примесных атомов, или механическими напряжениями [1,2].

Можно ожидать, что механические напряжения могут возникать в кристаллитах наноразмерных и субмикронных материалов в результате их длительного перемалывания (механоактивации).

Целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование диэлектрических свойств субмикронного SrTiO_3 , подвергнутого интенсивной механической обработке.

Для эксперимента по керамической технологии был синтезирован SrTiO_3 . Рентгенографический анализ, проведенный с использованием рентгеновского дифрактометра «Bruker D2 Phaser» ($\text{CuK}\alpha_1$ излучение), показал формирование при комнатной температуре кубической фазы $Pm\bar{3}m$. Оценки размеров частиц, сделанные с использованием сканирующей электронной микроскопии, показали, что размеры кристаллитов лежат в пределах 80 – 400 нм.

Измерения действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ проводили с помощью измерителя иммитанса E7-20 в ходе нагрева образца на частотах $f = 0,5 - 500$ кГц.

Изучение диэлектрической нелинейности проводили методом гармонического анализа с помощью селективного вольтметра типа В6-9.

Полученные температурные зависимости ϵ' и ϵ'' показаны на рисунке 1. Видно, что при температурах ниже $T_C \approx 110$ К наблюдается сильная дисперсия диэлектрического отклика. В этой же области температур происходит заметное возрастание интенсивности третьей гармоники, максимум которой соответствует T_C (рисунок 2).

Анализ экспериментальных результатов позволяет заключить, что модификация поверхности ультрадисперсных частиц SrTiO_3 при их измельчении приводит к появлению максимумов на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и потерь в районе 40 К, аналогичных наблюдаемым для релаксорных сегнетоэлектриков. Дисперсия диэлектрического отклика обусловлена релаксационным

процессом, который характеризуется широким спектром времен релаксации, среднее время которого следует закону Аррениуса.

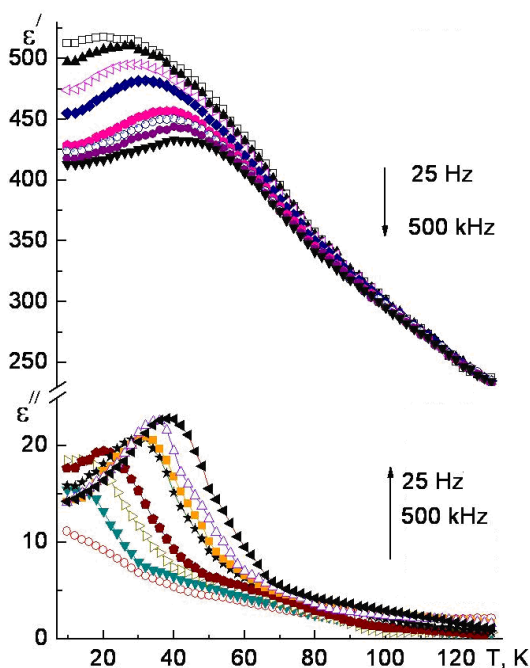


Рисунок 1. Температурные зависимости ϵ' и $i\epsilon''$, полученные на различных частотах

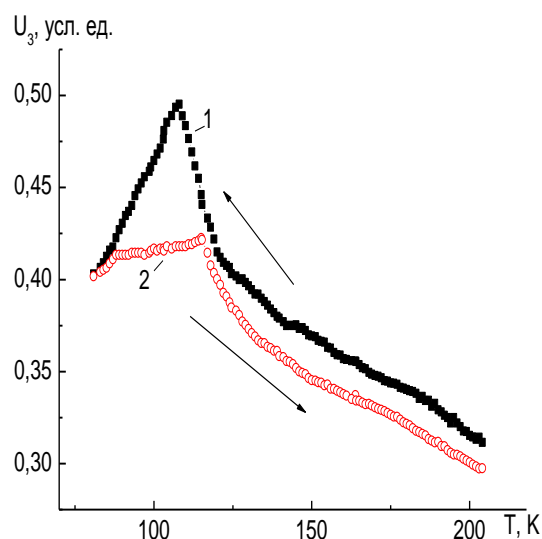


Рисунок 2. Температурные зависимости амплитуды третьей гармоники, полученные в ходе охлаждения (1) и нагрева (2)

Показано, что наблюдаемая диэлектрическая релаксация преимущественно связана с динамикой сегнетоэластических доменов. Обсуждаются возможные механизмы взаимодействия упругой деформации и поляризации в наноструктурированном сегнетоэластике.

Вместе с тем, переход в сегнетоэлектрическое состояние в исследованных образцах титаната стронция в экспериментальных условиях не обнаружен. Наблюдаемый размытый максимум диэлектрической проницаемости вблизи 40 К связан с процессом диэлектрической релаксации.

Литература

1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука. 1985. 476 с.
2. Tyson T.A., Yu T., Croft M., Scofield M.E., Bob-Semple D., Jaye J.T.C., Fischer D., and Wong S.S. Polar state in freestanding strontium titanate nanoparticles // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105. P. 091901.

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Котомкин А.В.^{1,2}, Русакова Н.П.¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

¹ Тверской государственный университет, Тверь, Россия

² Тверской государственный медицинский университет, Тверь, Россия
prospectpobedy@mail.ru, Kotomkin.AV@tversu.ru

Стандартная энтальпия образования соединений из простых веществ ΔH_f^0 – одна из важнейших термодинамических характеристик. По известным ΔH_f^0 компонентов можно найти многие термодинамические и кинетические параметры реакции, что важно для промышленного синтеза, исследований биологических процессов и т.д.

Соединения фтора широко используются в промышленности и быту. На данный момент в литературе имеются данные по энтальпиям образования лишь для очень малого числа органических радикалов фтора [1,2], что обусловлено трудностью их экспериментального поиска. Электронное строение радикалов фторалканов ранее исследовалось в рамках QТАИМ в [3-4].

Цель данной работы – расчет энтальпий образования фторсодержащих алкильных радикалов.

Значения ΔH_f^0 радикалов $\text{FC}^\bullet\text{H}_2$, $\text{F}_2\text{C}^\bullet\text{H}$, $\text{F}_3\text{C}^\bullet$, $\text{FCH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-C}^\bullet\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}^\bullet\text{FH}$, $\text{FCH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-C}^\bullet\text{F}_2$, $\text{F}_2\text{CH-(CH}_2)_n\text{-C}^\bullet\text{H}_2$, $\text{FCH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-C}^\bullet\text{FH}$, $\text{CHF}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-C}^\bullet\text{FH}$, $\text{FCH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-C}^\bullet\text{F}_2$, $\text{CF}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}^\bullet\text{H}_2$, $\text{CF}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}^\bullet\text{FH}$, $\text{F}_2\text{CH-(CH}_2)_n\text{-C}^\bullet\text{F}_2$, где $0 \leq n \leq 3$, $\text{F}_3\text{C-C}^\bullet\text{F}_2$, $\text{F}_3\text{C-CH}_2\text{-C}^\bullet\text{F}_2$, $\text{F}_3\text{C-(CH}_2)_3\text{-C}^\bullet\text{F}_2$ были получены в программе GAUSSIAN 03 [5] методом G-4 [6]. В Таблице приведены найденные нами $\Delta_f H^0$, а так же разница между литературными величинами и рассчитанными $\Delta = \Delta_f H^0_{\text{лит}} - \Delta_f H^0$ для радикалов [1,2].

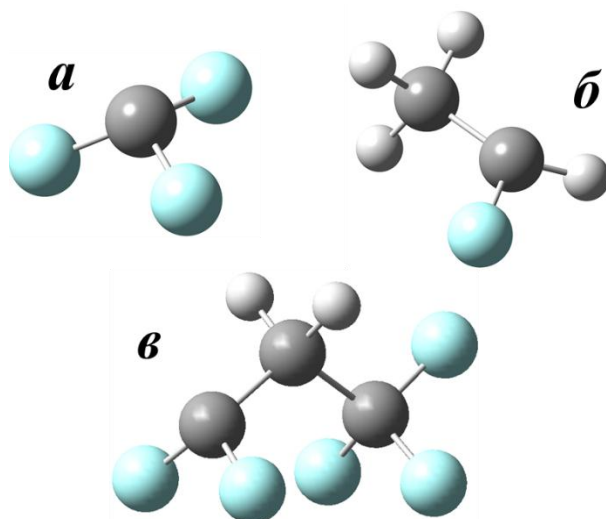


Рисунок 1. Изученные радикалы $\text{F}_3\text{C}^\bullet$ (а), $\text{FC}^\bullet\text{H-CH}_3$ (б), $\text{C}^\bullet\text{F}_2\text{-CH}_2\text{CF}_3$ (в)

Таблица. Стандартные энтальпии бразования ΔH_f^0 фторалкильных радикалов и разница с литературными значениями Δ , в кДж/моль

Радикал	$\Delta_f H^0$	Δ	Радикал	$\Delta_f H^0$
$\text{FC}^\bullet\text{H}_2$	-32,08	0,26	$\text{C}^\bullet\text{F}_2\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$	-719,08
$\text{F}_2\text{C}^\bullet\text{H}$	-245,85	-1,85	$\text{C}^\bullet\text{F}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$	-966,97
$\text{F}_3\text{C}^\bullet$	-471,22	-3,58	$\text{FC}^\bullet\text{H-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$	-119,19
$\text{FC}^\bullet\text{H-CH}_3$	-76,91	-1,29	$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{F}$	-110,62
$\text{FCH}_2\text{-C}^\bullet\text{H}_2$	-62,30	2,85	$\text{F}_2\text{C}^\bullet\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$	-344,86
$\text{F}_2\text{C}^\bullet\text{-CH}_3$	-301,44	-1,06	$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CHF}_2$	-341,09
$\text{C}^\bullet\text{HF-CH}_2\text{F}$	-253,34	14,69	$\text{C}^\bullet\text{HF-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{F}$	-304,23
$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-CHF}_2$	-286,19	0,23	$\text{C}^\bullet\text{F}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{F}$	-527,83
$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-CF}_3$	-531,49	14,00	$\text{C}^\bullet\text{HF-(CH}_2)_2\text{-CHF}_2$	-537,09
$\text{C}^\bullet\text{HF-CHF}_2$	-465,35	9,25	$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CF}_3$	-592,64
$\text{C}^\bullet\text{F}_2\text{-CH}_2\text{F}$	-461,02	11,22	$\text{C}^\bullet\text{F}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CHF}_2$	-761,19
$\text{C}^\bullet\text{HF-CF}_3$	-703,46	22,66	$\text{C}^\bullet\text{HF-(CH}_2)_2\text{-CF}_3$	-786,90
$\text{C}^\bullet\text{F}_2\text{-CHF}_2$	-670,78	5,98	$\text{FC}^\bullet\text{H-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$	-143,03
$\text{C}^\bullet\text{F}_2\text{-CF}_3$	-904,71	11,81	$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{F}$	-134,22
$\text{FC}^\bullet\text{H-CH}_2\text{-CH}_3$	-96,89	-	$\text{F}_2\text{C}^\bullet\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$	-368,05
$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{F}$	-88,46	-	$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CHF}_2$	-364,83
$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$	-319,46	-	$\text{C}^\bullet\text{HF-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{F}$	-328,89
$\text{C}^\bullet\text{HF-CH}_2\text{-CH}_2\text{F}$	-280,81	-	$\text{C}^\bullet\text{F}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{F}$	-553,28
$\text{F}_2\text{C}^\bullet\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	-321,79	-	$\text{C}^\bullet\text{HF-(CH}_2)_3\text{-CHF}_2$	-560,35
$\text{C}^\bullet\text{HF-CH}_2\text{-CHF}_2$	-506,12	-	$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CF}_3$	-616,72
$\text{C}^\bullet\text{F}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{F}$	-501,20	-	$\text{C}^\bullet\text{F}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CHF}_2$	-783,84
$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$	-570,54	-	$\text{C}^\bullet\text{HF-(CH}_2)_3\text{-CF}_3$	-811,57
$\text{C}^\bullet\text{HF-CH}_2\text{-CF}_3$	-755,47	-	$\text{C}^\bullet\text{F}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CF}_3$	-1034,40

Литература

1. Luo Y.-R. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. CRC Press. 2007. 1667 p.
2. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфулин И.Ш.. Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука. 2001. 304 с.
3. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2015. № 4. С. 5-12.
4. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Физика. 2014. № 1. С. 35-44.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. at all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2007.
6. Curtiss L.A., Redfern P.C. and Raghavachari K. Gaussian-4 theory // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 084108.

ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОН-РАДИКАЛА ABTS ДЛЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ

Кравченко Е.М., Одарюк И.Д.
Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
elen.kravchenko@donnu.ru

Спектрофотометрический метод информативен и удобен для наблюдения за расходом субстратов и накоплением продуктов при окислении фенолов, так как и сами фенолы, и первичные продукты их окисления – соответствующие хиноны, имеют характерные полосы поглощения в УФ- и видимой областях спектра. Однако достоверная регистрация расхода многих двух- и трехатомных фенолов при их лакказном окислении невозможна вследствие смещения и наложения полос поглощения исходных веществ и продуктов реакции. Следовательно, для получения кинетических данных процесса окисления отдельных фенолов необходимо иметь другие методы количественного определения фенолов в реакционной смеси.

Предложена оригинальная методика количественного определения в реакционной смеси многоатомного фенола, субстрата лакказы, при его ферментативном окислении молекулярным кислородом. В основе методики лежит титриметрическое определение непрореагировавшего субстрата в пробе. В качестве титранта используется $ABTS^{+\cdot}$ – катион-радикал 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфоната). Этот стабильный радикал известен как маркер антирадикальной активности веществ. Многоатомные фенолы, как правило, мгновенно обесцвечивают раствор $ABTS^{+\cdot}$ -радикала, восстанавливая его до $ABTS$ по одноэлектронному механизму. Неокисленная форма, $ABTS$, является субстратом некоторых оксидаз и пероксидаз, а также редокс-медиатором.

$ABTS^{+\cdot}$ -радикал получали окислением $ABTS$ молекулярным кислородом в присутствии лакказы *Trametes versicolor*. Для разделения полученного катион-радикала и фермента использовали колонку с сефадексом G-10 ($d = 10$ мм, $l = 20$ см). Концентрацию полученного раствора катион-радикала определяли спектрофотометрически. Степень конверсии $ABTS$ и выход продукта в результате описанного процесса составляют более 95%.

Для проверки точности и воспроизводимости данного метода определены мольные соотношения реагирующих с $ABTS^{+\cdot}$ -радикалом фенолов – гидрохинона, 2,3-дигидроксибензойной кислоты и флороглюцина. Для двух- и трехатомных фенолов эти соотношения различны. Гидрохинон и 2,3-дигидроксибензойная кислота взяты в качестве стандартов, так как при регистрации кинетики их расхода в процессе лакказного окисления можно достоверно фиксировать их убыль в реакционной смеси спектрофотометрическим методом. Реакция с этими

фенолами протекает мгновенно, молярное соотношение между ними и титрантом не зависит от начальных концентраций взятых реагентов и от скорости титрования. Следовательно, полученные значения молярных соотношений можно использовать в качестве фактора эквивалентности при расчете концентрации титруемого в пробе фенола.

Кинетику лакказного окисления молекулярным кислородом гидрохинона (ГХ) и 2,3-дигидроксибензойной кислоты (ДГБК) исследовали методом отбора проб, проводя реакцию в термостатируемом реакторе, снабженном системой барботации воздухом. Пробы реакционной смеси разбавляли буферным раствором с $\text{pH} \approx 7$, обеспечивая торможение ферментативной реакции при достаточной стабильности субстрата. Концентрацию непрореагировавшего фенола определяли титрованием раствором $\text{ABTS}^{+\cdot}$.

Кинетические кривые расходования субстратов, полученные титриметрическим методом и методом прямой спектрофотометрии, имеют вид кривых с насыщением и на начальных участках практически совпадают. Значение начальной скорости окисления гидрохинона в присутствии лакказы *Trametes versicolor* немного меньше при определении титриметрическим методом, чем спектрофотометрическим, но они достаточно близки. В случае с 2,3-дигидроксибензойной кислотой значения начальной скорости, определенные двумя методами, совпадают (см. таблицу).

Таблица. Начальные скорости лакказного окисления гидрохинона и 2,3-дигидроксибензойной кислоты

Субстрат	$V_{0,\text{CF}}$, мкМ/с	$V_{0,\text{ABTS}^{+\cdot}}$, мкМ/с
ГХ	2,0	1,6
ДГБК	0,6	0,6

$[\text{E}]_0 = 20$ мг/л, $[\text{ГХ}]_0 = 0,5$ мМ, $[\text{ДГБК}]_0 = 0,6$ мМ, 0,1 М цитратный буфер $\text{pH} 4,6$, $T 308$ К.

Предложенная методика определения в реакционной смеси многоатомных фенолов с помощью $\text{ABTS}^{+\cdot}$ -радикала позволяет получить значения начальных скоростей расходования субстрата, достаточно близкие к полученным спектрофотометрическим методом. Она может быть применена в случаях, когда расходование субстрата невозможно фиксировать спектрофотометрически вследствие наложения полос поглощения исходного субстрата и продуктов. Методика проста в исполнении и состоит из двух этапов – определение фактора эквивалентности путем титрования нескольких известных концентраций исследуемого фенола и исследование ферментативной кинетики методом отбора проб.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ СПЛАВА МО-W

Крамынин С.П.

«Институт физики им. Х.И. Амирханова» Дагестанского ФИЦ РАН,

Махачкала, Россия

kraminin@mail.ru

Для расчетов свойств кристалла необходимо определить параметры парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннард–Джонса, который имеет вид: $\phi(r) = (D/(b-a)) [a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]$, где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры. Параметры потенциала для Мо были рассчитаны в работе [1]. Для W параметры были рассчитаны по методу работ [2, 3]. Полученные параметры потенциала Ми–Леннард–Джонса (1) представлены в таблице.

Кристалл	m (а.е.м.)	D/k_B , К	$r_0, 10^{-10}$ м	a	b
Мо	95.94	19832.34	2.72	3.93	8.29
W	183.85	25600.45	2.7365	3.9	7.9

На рисунке 1 показаны зависимости от C – атомной концентрации W для расстояния между центрами ближайших атомов $c(C)$ в сплаве Мо-W. Квадраты (теоретический расчет) и полые кружки (эксперимент) – данные из работы [4], пунктирная кривая, сплошные треугольники и точки, перечеркнутые ромбы и треугольники – из работы [5], перечеркнутые окружности и звездочки – из работы [6], штриховая линия из [7], линия с крестами из [8]. Сплошные линии – наши расчёты при $P = 0$ для $T = 0, 298$ и 1000 К – линии 1, 2, 3, соответственно. Наша расчетная зависимость $c(C)$ при $T=0$ К и $P=0$ определяет зависимость для параметра потенциала $r_0(C)$.

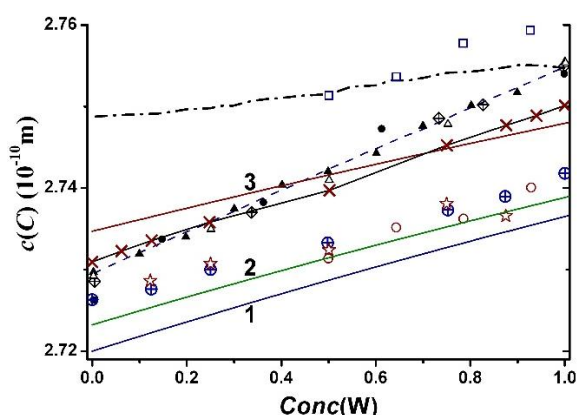


Рисунок 1. Зависимости для расстояния между центрами ближайших атомов $c(C)$ в сплаве Мо -W

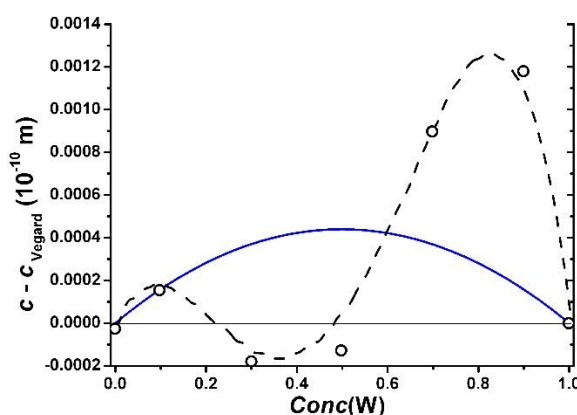


Рисунок 2. Разность $c(C) - c_{Vegard}(C)$, рассчитанная при $T = 0$ К и $P = 0$ для сплава замещения Мо -W

На рисунке 2 показано отклонение рассчитанной нами величины $r_0(C) = c(C, T = 0 \text{ К}, P = 0)$ расчета по правилу Вегарда: $c(C) - c_{Vegard}(C)$, где

$c_{Vegard}(C) = 2.72(1 - C) + 2.7365C$. Сплошная выпуклая кривая – наши расчеты, символы и построенная по ним штриховая кривая – результаты из [7].

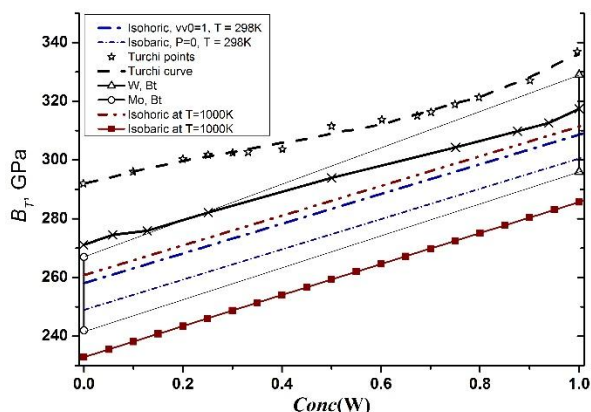


Рисунок 3. Концентрационная зависимость модуля упругости для сплава замещения Мо-В

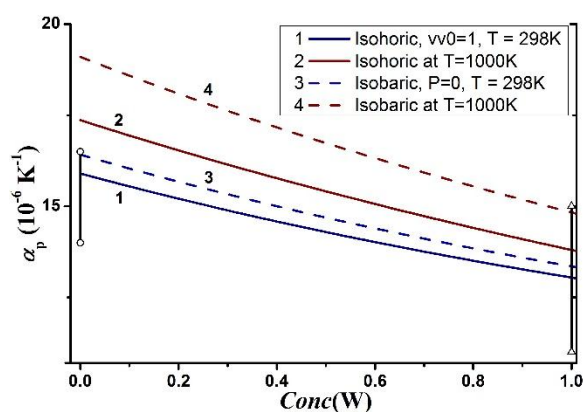


Рисунок 4. Концентрационная зависимость коэффициента теплового расширения для Мо-В

На рисунке 3 представлена концентрационная зависимость для модуля упругости $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$. Штриховая кривая и звездочки – зависимость из [7], сплошная линия с крестами – из [8], штрихпунктирная линия – наш расчет изохоры ($R = c/r_o = 1$, $T = 0$ К), сплошная линия – наш расчет изобары ($P = 0$, $T = 298$ К), нижняя сплошная – изобара $P = 0$ при $T = 1000$ К, нижняя штрихпунктирная – изохора $R = 1$ при $T = 1000$ К. Вертикальные линии у левой и правой осей, ограниченные открытыми кружками и треугольниками – литературные данные по модулю упругости для Мо и W при $T = 298$ К из работы [1]. На рисунке 4 представлены две концентрационные зависимости коэффициента теплового объемного расширения $\alpha_p = [\partial \ln(v)/\partial T]_P$ сплава Мо-В. Две сплошные кривые 1 и 2 – изохорные зависимости для $T = 298$ К и $T = 1000$ К, соответственно. Две штриховые кривые 3 и 4 – изобарные зависимости при $P = 0$ для $T = 298$ К и $T = 1000$ К, соответственно.

Литература

1. Магомедов М.Н. DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49462.026
2. Akhmedov E.N. DOI: 10.1016/j.jpics.2018.05.011
3. Kramynin S.P., Akhmedov E.N. DOI:10.1016/j.jpics.2019.109108
4. Chen Q. et al. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153760
5. Nagender Naidu S.V. et al. DOI: 10.1007/BF02868956
6. Ohser-Wiedemann R. et al. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.142
7. Turchi P.E.A. et al. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.094206
8. Jiang D. et al. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2018.03.050

РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ СПЛАВА МО-W

Крамынин С.П.

«Институт физики им. Х.И. Амирханова» Дагестанского ФИЦ РАН,

Махачкала, Россия

kraminin@mail.ru

Для изучения размерных зависимостей был взят сплав замещения эквиатомного состава $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$, атомы которого взаимодействуют посредством парного потенциала Ми–Леннард–Джонса, который имеет вид: $\phi(r) = (D/(b-a)) [a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]$, где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры. Для сплава $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ был использован метод «среднего атома», суть которого описана в [1]. Параметры потенциала Ми–Леннард–Джонса и масса для «среднего атома» в сплаве $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ равны:

Кристалл	m (а.е.м.)	D/k_B , К	$r_0, 10^{-10}$ м	a	b
$\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$	126.20425	22632.9935	2.728689	3.9149	8.0944

Размерные зависимости свойств сплава $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ были рассчитаны с помощью RP-модели, которая описана в [2]. На рисунке 1 показаны рассчитанные с помощью формализма из [2, 3] две изотермические зависимости давления (P) от нормированного объема (v/v_0). Сплошные кривые получены для макрокристалла, штриховые кривые – для нанокристалла кубической формы из $N = 280$ атомов. Две нижние изотермы – $T = 300$ К, две верхние изотермы – $T = 1000$ К. На рисунке 1 имеются точки, где изотермы для макро и нано-кристалла пересекаются, т.е. где давление не зависит от размера: для $T = 300$ К: $P_A(v/v_0 = 1.00045) = 1.3292$ ГПа; для $T = 1000$ К: $P_B(v/v_0 = 1.00014) = 4.4432$ ГПа.

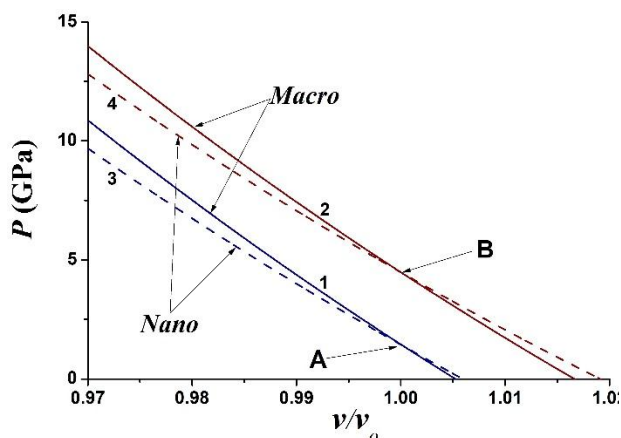


Рисунок 1. Изменение уравнения состояния сплава $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ при переходе от макро- к нано-кристаллу для изотерм 300 и 1000 К

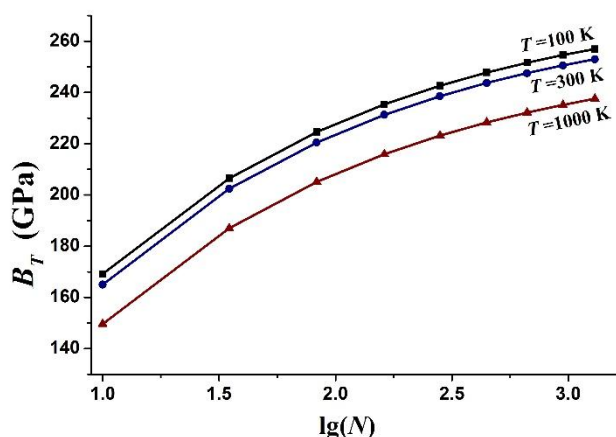


Рисунок 2. Изобарическая размерная зависимость модуля упругости B_T сплава $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ для изотерм $T = 100, 300$ и 1000 К

На рисунке 2 показаны изоморфно-изобарические (куб, $P = 0$) зависимости для $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$ – модуля упругости от размера (числа атомов N) для сплава $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ вдоль изотерм 100, 300 и 1000 К. Из рисунка 2 видно, что с уменьшением N или при увеличении температуры происходит уменьшение значения B_T для нанокристалла со свободной поверхностью Гиббса.

На рисунке 3 представлена изобарическая температурная зависимость для $\alpha_p = [\partial \ln(v)/\partial T]_p$ – коэффициента теплового расширения для макро- и нано-кристалла в форме куба из $N = 280$ атомов сплава $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$. Сплошная кривая – для макрокристалла, штриховая – для нанокристалла. Две верхние кривые – изобары $P = 0$, две нижние – изобары $P = 50$ ГПа. Видно, что α_p для нанокристалла больше, чем для макрокристалла, причем эта разница увеличивается с температурой. Также из рисунка 3 видно, что значения $\alpha_p(T)_{P=50 \text{ ГПа}}$ лежат ниже, чем $\alpha_p(T)_{P=0}$ как для макро-, так и для нанокристалла.

На рисунке 4 представлены изобарные зависимости ($P = 0$, $P = 50$ ГПа) для σ – удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) от температуры для макро- и нано-кристалла в форме куба из $N = 280$ атомов сплава $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$. Сплошные линии – для макрокристалла, штриховые – для нанокристалла $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$. Две нижние кривые – расчеты вдоль изобары $P = 0$, две верхние – вдоль изобары $P = 50$ ГПа. Видно, что зависимости $\sigma(T)_{P=0}$ лежат ниже, чем $\sigma(T)_{P=50 \text{ ГПа}}$. При высоких температурах значения $\sigma(T)$ для макрокристалла лежат выше чем для нанокристалла. Изобары $\sigma(T)_{P=50 \text{ ГПа}}$ для макро- и нано-кристаллов пересекаются и при низких температурах $T < 363$ К, значения $\sigma(T)_{P=50 \text{ ГПа}}$ для нанокристалла лежат выше, чем для макрокристалла. Это обусловлено большей сжимаемостью нанокристалла.

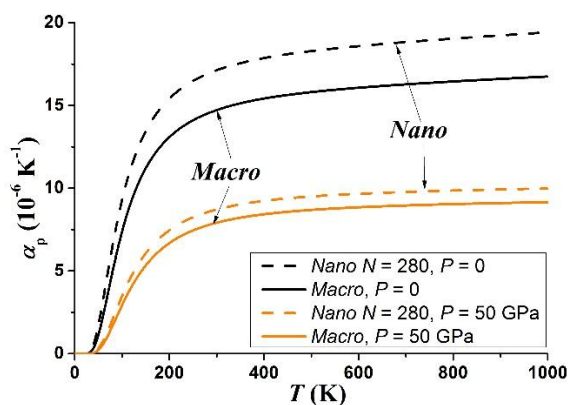


Рисунок 3. Изобарная ($P = 0$ и $P = 50$ ГПа) зависимость $\alpha_p(T)$ сплава $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ для макро- и нано-кристалла

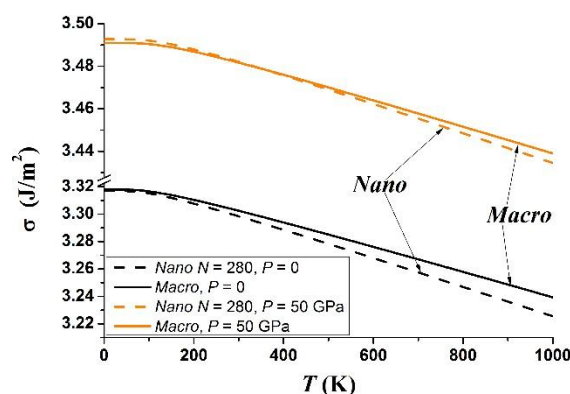


Рисунок 4. Изобарная ($P = 0$ и $P = 50$ ГПа) зависимость $\sigma(T)$ для макро- и нано-кристалла сплава $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$

Литература

1. Магомедов М.Н. DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45797.251
2. Магомедов М.Н. DOI: 10.1134/S1063774517030142
3. Kramynin S.P. DOI:10.1016/j.jpics.2020.1094

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ С-С СОЧЕТАНИЯ В СИСТЕМЕ ВИНИЛИОДИД – МЕТИЛИОДИД – РТ(II) – NaI – АЦЕТОН

Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Мерзликина М.А., Митченко С.А.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина
ktv_@list.ru

Современное общество испытывает потребность в получении новых материалов – органических строительных блоков и натуральных продуктов, фармацевтических препаратов, агрохимикатов, веществ для оптики и электроники и т.д., в основе которых лежат сложные химические соединения. Одним из путей целенаправленного синтеза таких соединений являются реакции кросс-электрофильного сочетания [1-8]. Этот синтетический прием позволяет конструировать сложные органические молекулы из простых и коммерчески-доступных исходных реагентов в мягких условиях.

Нам удалось осуществить катализируемое иодидными комплексами Pt^{II} С-С-сочетание винилиодида с метилиодидом в среде ацетона-d₆ при 40°C в присутствии большого избытка NaI. При этом образуется продукт как кросс-С(sp²)-С(sp³)-сочетания – пропилен, так и гомо-С(sp²)-С(sp²)-сочетания – бутадиев (рисунок 1, а). Продукт гомо-сочетания двух метильных фрагментов зафиксирован не был: процессы С(sp²)-С(sp³) элиминирования протекают легче, чем С(sp³)-С(sp³) [9, 10]. Суммарный выход продуктов близок к количественному.

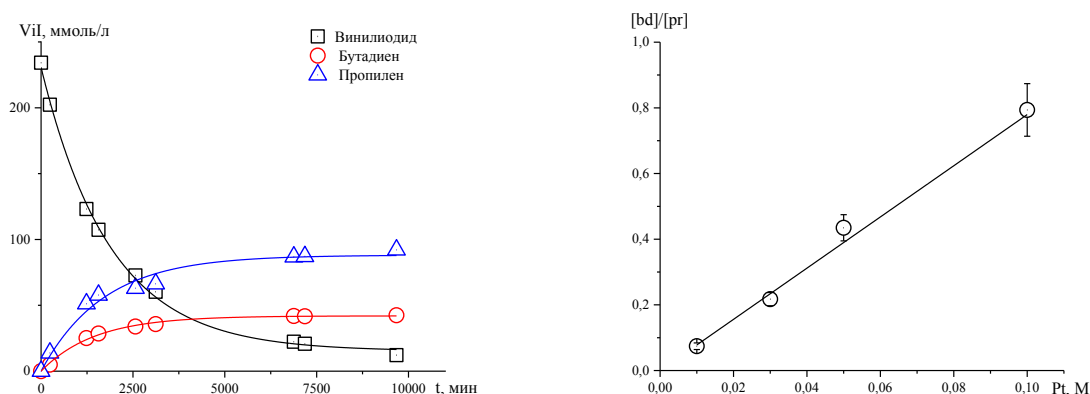


Рисунок 1. Закономерности протекания реакции в системе Pt^{II} – NaI – C₂H₃I – CH₃I – ацетон-d₆ при 40°C: а – кинетика расходования винилиодида и накопления продуктов – бутадиев и пропилен (исходные концентрации [Pt^{II}] = 0.05 M; [NaI] = 1.5 M), б – зависимость отношения выходов продуктов реакции бутадиев к пропилену [bd]/[pr] от концентрации Pt^{II}

Соотношение выходов продуктов реакции $[bd]/[pr]$ растет с увеличением концентрации платины в реакционной смеси (рисунок 1, б). Линейную зависимость $[bd]/[pr]$ от $[Pt^{II}]$ можно объяснить в рамках следующего механизма. Реакция начинается с окислительного присоединения CH_3I к иодидному комплексу Pt^{II} с образованием метильного комплекса Pt^{IV} . Восстановление полученного интермедиата иодид-ионами приводит к метильному комплексу Pt^{II} , способному окислительно присоединять C_2H_3I , давая метилвинильное производное Pt^{IV} . Вследствие распада последнего по реакции восстановительного элиминирования выделяется продукт кросс-сочетания (пропилен) и регенерируется исходный комплекс Pt^{II} . Для образования продукта гомосочетания (бутадиена) метилвинильное производное Pt^{IV} комплементарно восстанавливается платиной(II). Полученный интермедиат окислительно присоединяет еще одну молекулу C_2H_3I и дает метилдивинильный комплекс Pt^{IV} . Восстановительное элиминирование двух винильных лигандов приводит к образованию продукта и метильного комплекса Pt^{II} .

Литература

1. Tollefson E.J., Erickson L.W., Jarvo E.R. // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137. Pp. 9760-9763.
2. Everson D.A., Weix D.J. // J. Org. Chem. 2014. Vol. 79 (11). Pp. 4793-4798.
3. Weix D.J. // Acc. Chem. Res. 2015. Vol. 48 (6). Pp. 1767-1775.
4. Campeau L.-C., Hazari N. // Organometallics. 2019. Vol. 38. Pp. 3-35.
5. Knappke C.E.I., Grupe S., Grtner D., M. Corpet, C. Gosmini, von Wangelin A.J. // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20. Pp. 1-16.
6. Olivares A.M., Weix D.J. // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140. Pp. 2446-2449.
7. Charboneau D.J., Barth E.L., Hazari N., Uehling M.R., Zultanski S.L. // ACS Catal. 2020. Vol. 10 (21). Pp. 12642-12656.
8. Pang X., Peng X., Shu X.-Z. // Synthesis. 2020. Vol. 52 (24). Pp. 3751-3763.
9. Ananikov V.P., Musaev D.G., K. Morokuma // Organometallics. 2005. Vol. 24. Pp. 715-723.
10. Ariafard A., Ejehi Z., Sadrara H., T. Mehrabi, Etaati S., Moradzadeh A., Moshtaghi M., Nosrati H., Brookes N.J., B.F. Yates // Organometallics. 2011. Vol. 30. Pp. 422-432.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК ОКСИДА ЦИНКА

*Крупкин Е.И., Аверин И.А., Карманов А.А.
Пензенский государственный университет, Пенза, Россия
egor.krupkin99@mail.ru*

Важнейшей проблемой современной науки и техники является разработка методики получения эффективных фотокатализаторов, способных разлагать органические загрязнители и бактерии под действием видимого и ультрафиолетового излучения. Одним из материалов, широко применяемых в качестве фотокатализаторов, является наноструктурированный оксид цинка, обладающий большой шириной запрещённой зоны. Однако существенной проблемой использования плёнок оксида цинка в качестве фотокатализаторов является низкая каталитическая активность в области видимого излучения, обусловленная отсутствием генерации свободных носителей заряда с большой энергией при поглощении фотонов видимого излучения. Эффективным решением данной проблемы является синтез нанокмозитов оксида цинка и серебра ZnO-Ag. В настоящее время не существует методики, которая позволяет производить высокоэффективные фотокатализаторы на основе плёнок оксида цинка с легко воспроизводимыми параметрами. Поэтому целью данного исследования является разработка методики изготовления плёнок ZnO-Ag с повышенной каталитической активностью и изучение влияния наночастиц серебра на свойства плёнок оксида цинка.

Синтез плёнок оксида цинка с частицами серебра осуществляется по золь-гель-технологии. Первой стадией изготовления плёнок является приготовление золя из 10 г ацетата цинка двухводного $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$, 20 мл 2-метоксиэтанола $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и 3,2 мл 2-аминоэтанола $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Все реактивы перемешиваются с помощью магнитной мешалки в течение 15 минут при комнатной температуре до получения однородного раствора. После этого золь перемешивается в течение 40 минут при температуре 60°C . Полученный золь созревает в течение 24 часов при комнатной температуре.

Следующей стадией синтеза фотокатализаторов является изготовление наночастиц серебра. Сначала изготавливаются два раствора. Первый раствор получается путём растворения 34 мг нитрата серебра в 0,5 мл воды. Второй раствор получается путём растворения 71 мг аскорбиновой кислоты в 0,5 мл воды. Оба раствора смешиваются с 9,5 мл 2-метоксиэтанола. Затем раствор аскорбиновой кислоты по капельно добавляется в раствор нитрата серебра, после чего образовывается суспензия серого цвета, содержащая наночастицы серебра. Затем 0,4 мл раствора серебряных частиц растворяется в 5,6 мл золя оксида цинка. Полученный золь наносится на подложки из алюминиевой фольги методом

центрифугирования. Полученные плёнки отжигаются в муфельной печи в течение 60 минут при температуре 500°C.

Сравнение фотокаталитических свойств плёнок оксида цинка с частицами серебра и без них проводилось на примере разложения индикатора метилового оранжевого под действием ультрафиолетового света с длиной волны $\lambda = 290$ нм. В результате измерений фотокаталитической активности были построены кинетические кривые фотодеградации метилоранжа (рисунок 1). Анализ данных кривых показывает, что плёнка оксида цинка с наночастицами серебра проявляет более высокую каталитическую активность по сравнению с плёнкой без примесей.

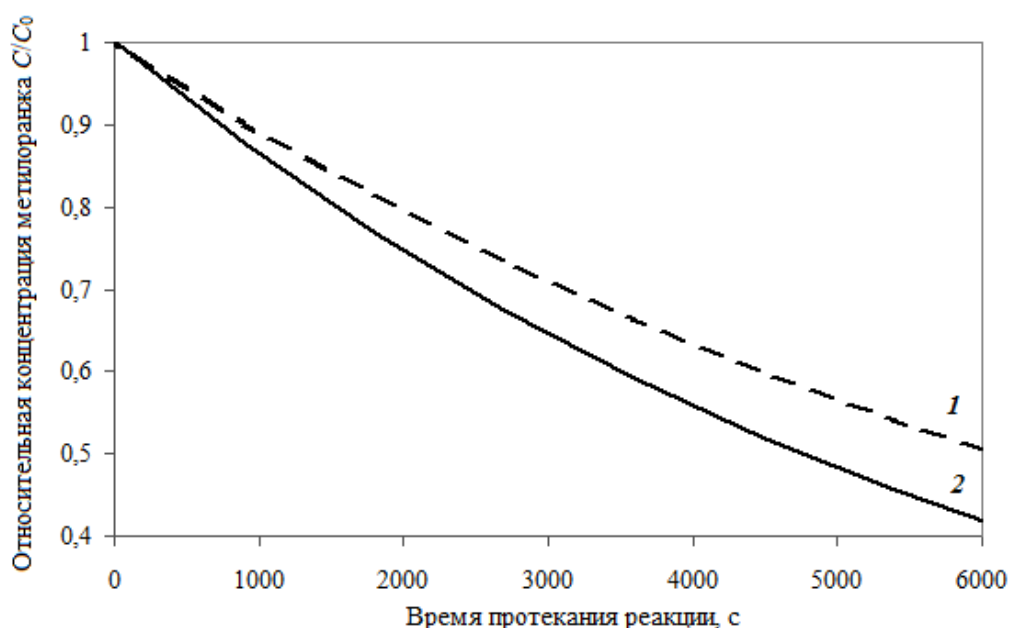


Рисунок 1. Кинетические кривые разложения метилоранжа при использовании разных катализаторов: 1 – плёнка ZnO без примесей; 2 – плёнка ZnO с наночастицами серебра

Явление увеличения каталитической активности плёнок оксида цинка при добавлении в них наночастиц серебра можно объяснить двумя эффектами – разделением носителей заряда на контакте ZnO-Ag, причиной которого является разность работ выхода металла и полупроводника, и эффектом плазмонного резонанса в наночастицах серебра, который приводит к расширению частотного диапазона поглощаемого излучения.

Таким образом, во время данного исследования была разработана методика синтеза фотокаталитических плёнок оксида цинка с наночастицами серебра. Исследование каталитической активности плёнок оксида цинка с примесью серебра и без примесей показало, что введение в плёнки оксида цинка примеси серебра приводит к увеличению фотокаталитической активности, что объясняется явлениями разделения носителей заряда на границе ZnO-Ag, а также эффектом плазмонного резонанса наночастиц серебра.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНО-, ДИ- И ТРИМЕРОВ ТИОФЕНА

Куручкин Г.А., Русакова Н.П., Орлов Ю.Д.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
Garinchik@yandex.ru

Поли tioфен и его производные находят основное применение в качестве проводящих полимеров и сенсоров, как мономеры входят в состав различных сложных соединений, дополняя или изменяя их физико-химические параметры и т.д. Поэтому определение и уточнение их физико-химических свойств является актуальным.

Оптимизация молекул тиофена (I) и его ди- (II, III) и тримеров (IV) (рисунок 1) выполнена методом B3LYP с использованием программы Gaussian03 [1]. Заряды и объемы на атомах получены в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» [2] с помощью пакета AIMALL [3], суммированы в параметры групп ($q(R)$ и $V(R)$) и сведены в таблицу (таблица 1). Ранее электронное строение I рассмотрено в работе [4].

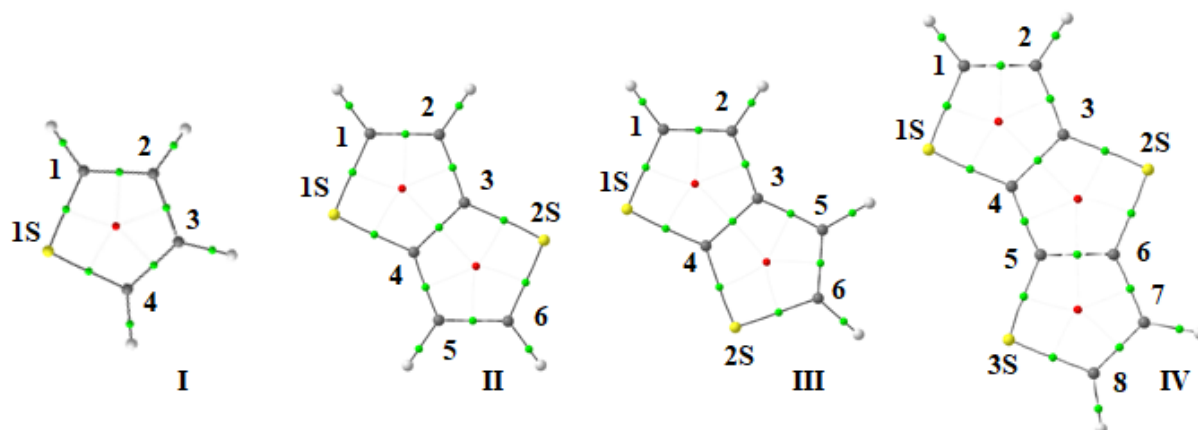


Рисунок 1. Молекула тиофена – I, тиено[3,2-*b*]тиофена – II, тиено[2,3-*b*]тиофена – III, дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофена – IV; показаны ядра атомов, связевые пути, критические точки (3; -1) и (3; +1) и межатомные поверхности в плоскости колец

Донором электронной плотности $\rho(r)$ для ближайших атомов С и групп СН в молекулах I, II, III, IV является сера. Это отражено в положительной величине заряда ее атомного бассейна (таблица 1); тогда как соседние С и СН обладают отрицательным $q(R)$ и увеличенным $V(R)$ по сравнению с удаленными от S. При этом для ближайших С и СН наблюдается соотношение $q(C) < q(CH)$, которое показывает С более сильным акцептором $\rho(r)$ по сравнению с СН. Соседство С сразу с двумя атомами S в молекуле III приводит к значительному понижению его $q(C)$ по отношению к атомам С в других положениях и соединениях II и IV. Сера в соединении III отдает больше $\rho(r)$ в бассейны соседних С и СН, чем атомы S в I, II и IV (сравнение $q(S)$).

Рассмотренные молекулы обладают группой симметрии C_{2v} и распределение $\rho(r)$, отражающееся в их $q(R)$ и $V(R)$ по С и СН носит симметричный характер относительно атома S (I), плоскости, проходящей через критическую точку (3;-1) на связевом пути С-С в II, сам связевой путь С-С в III, и по 2S вIV.

Сопряжение электронной системы С и СН в I, II, III, IV неравномерно, что следует из увеличения $\rho(r)$ в С и СН (отрицательная величина их $q(R)$), ближайших к S, и уменьшения $\rho(r)$ в С и СН, расположенных далее (положительная величина их $q(R)$). Отличие в расположении серы в II и III по-разному влияет на сопряжение системы. Отток $\rho(r)$ с серы в область ароматического кольца в случае III больше, чем в II, что выражено в $q(S)$ (в II $q(S) = 0,240$ а.е., а в III $q(S) = 0,273$ а.е.).

Объемы углеродов зависят от близости к сере и от количества ее атомов по соседству. Отсутствие оттока $\rho(r)$ в невозмущенный серой атомный бассейн 3С в молекуле III дает самое малое значение его $V(C)$ (Таблица), соседство с одним донором $\rho(r)$ повышает $V(C)$ на $0,5 \text{ \AA}^3$ в II и IV, а с двумя – увеличивает еще на $0,7 \text{ \AA}^3$ в III (по отношению к $V(C)$ в IV). Данное наблюдение справедливо и для СН: на группах СН, находящихся под непосредственным воздействием S, объем больше, чем на остальных СН в рассмотренных структурах. Самый малый $V(S)$ в I, а самый большой $V(2S)$ в IV, это связано с тем, что объемы соседних С в IV почти в два раза меньше, чем $V(CH)$ в I, а следовательно меньше деформируют атомный бассейн S.

Таблица 1. Заряды ($q(R)$) и объемы ($V(R)$) групп С, СН, S* молекул I, II, III, IV

	1	2	3	4	1S	5	6	2S	7	8	3S
$q(R)$, в а.е.											
I	-0,161	0,038	0,038	-0,161	0,246	-	-	-	-	-	-
II	-0,131	0,074	-0,184	-0,184	0,240	0,074	-0,131	0,240	-	-	-
III	-0,133	0,056	0,019	-0,410	0,273	0,056	-0,133	0,273	-	-	-
IV	-0,128	0,077	-0,159	-0,166	0,260	-0,166	-0,159	0,233	0,077	-0,128	0,260
$V(R)$, в \AA^3											
I	20,6	20,0	20,0	20,6	27,6	-	-	-	-	-	-
II	20,5	19,8	11,1	11,1	28,0	19,8	20,5	28,0	-	-	-
III	20,5	19,9	10,5	11,7	27,8	19,9	20,5	27,8	-	-	-
IV	20,5	19,7	11,0	11,0	27,9	11,0	11,0	28,2	19,7	20,5	27,9

* – нумерация групп в соединениях соответствует номеру группы на рисунке 1.

Литература

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
3. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2011. (<http://aim.tkgristmill.com>.)
4. Курочкин Г.А., Русакова Н.П., Софронова Ю.И., Туровцев В.В. Серосодержащие гетероциклы на основе бензола и гексана с точки зрения квантовой теории атомов в молекулах // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2020. № 2 (40). С. 53-61.

ПРОТОТИПЫ Т-Х-Y-Z ДИАГРАММЫ PU,U,MG,NA||CL

Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Ламуева М.В., Луцык В.И.
 Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия
 vluts@ipms.bscnet.ru

Для построения 4D компьютерной модели Т-х-у-z диаграммы системы $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$ сначала строятся 3D модели Т-х-у тройных систем, затем проводится исследование и прогноз возможного геометрического строения четверной системы, строится ее прототип, который в дальнейшем превращается в 4D модель Т-х-у-z диаграммы реальной системы.

По данным о строении ограняющих тройных систем [1-3] разработана схема моно- и нонвариантных состояний, послужившая основой для построения прототипа 4D модели Т-х-у-z диаграммы (рисунок 1, 2). Верхними границами двухфазных областей с участием расплава являются 5 гиперповерхностей ликвидуса $\{NaCl=B, MgCl_2=C, соединений R1=Na_2MgCl_4 и R2=NaMgCl_3, а также твердого раствора UCl_3(PuCl_3)=A(D)\}$, пересекающихся по семи поверхностям (рисунок 1, а): $e_{AB}E_2E_3e_{BD}$; $e_{AC}Q_1Q_2e_{CD}$; $E_1E_2E_3Q_3$; $Q_1Q_2Q_3E_1$, $p_{BR1}E_2E_3$; $e_{CR2}Q_1Q_2$; $e_{R1R2}E_1Q_3$, соответствующих началу вторичной кристаллизации: $A(D)+B$, $A(D)+C$, $(D)+R_1$, $A(D)+R_2$, $B+R_1$, $C+R_2$, R_1+R_2 . Им соответствуют пять гиперповерхностей солидуса (рисунок 1, б). Границами семи двухфазных областей без участия расплава $\{(A(D)+B, A(D)+C, A(D)+R_1, A(D)+R_2, B+R_1, C+R_2, R_1+R_2)\}$ служат семь пар гиперповерхностей сольвуса.

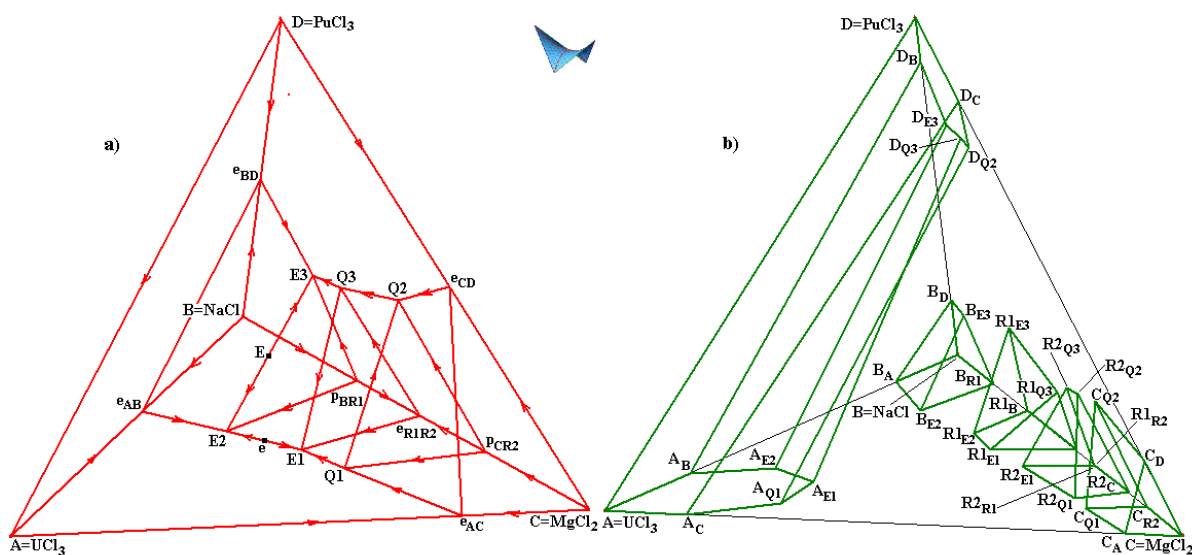


Рисунок 1. Прототип гиперповерхностей ликвидуса (а) и солидуса (б) Т-х-у-z диаграммы $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$ (А-В-С-Д) с бинарными инконгруэнтно плавящимися соединениями Na_2MgCl_4 (R1), $NaMgCl_3$ (R2)

Т-х-у-z диаграмма состоит из 66-ти гиперповерхностей (пяти пар ликвидус-солидус, 14-ти сольвуса, 21-й линейчатой гиперповерхности с образующим отрезком для огранения трехфазных областей с расплавом и еще 9-ти, как границ трехфазных областей без расплава, а также 12-ти

линейчатых гиперповерхностей с образующей плоскостью) и 30 фазовых областей (пяти однофазных $I=A(D)$, B, C, R1, R2 и пяти – двухфазных с расплавом $L+I$; семи трехфазных с расплавом $L+A(D)+B$, $L+A(D)+C$, $L+A(D)+R1$, $L+A(D)+R2$, $L+B+R1$, $L+C+R2$, $L+R1+R2$ и семи двухфазных с теми же твердыми фазами, но без расплава; трех четырехфазных $L+A(D)+B+R1$, $L+A(D)+C+R2$, $L+A(D)+R1+R2$ с расплавом и аналогичных трех трехфазных без расплава.

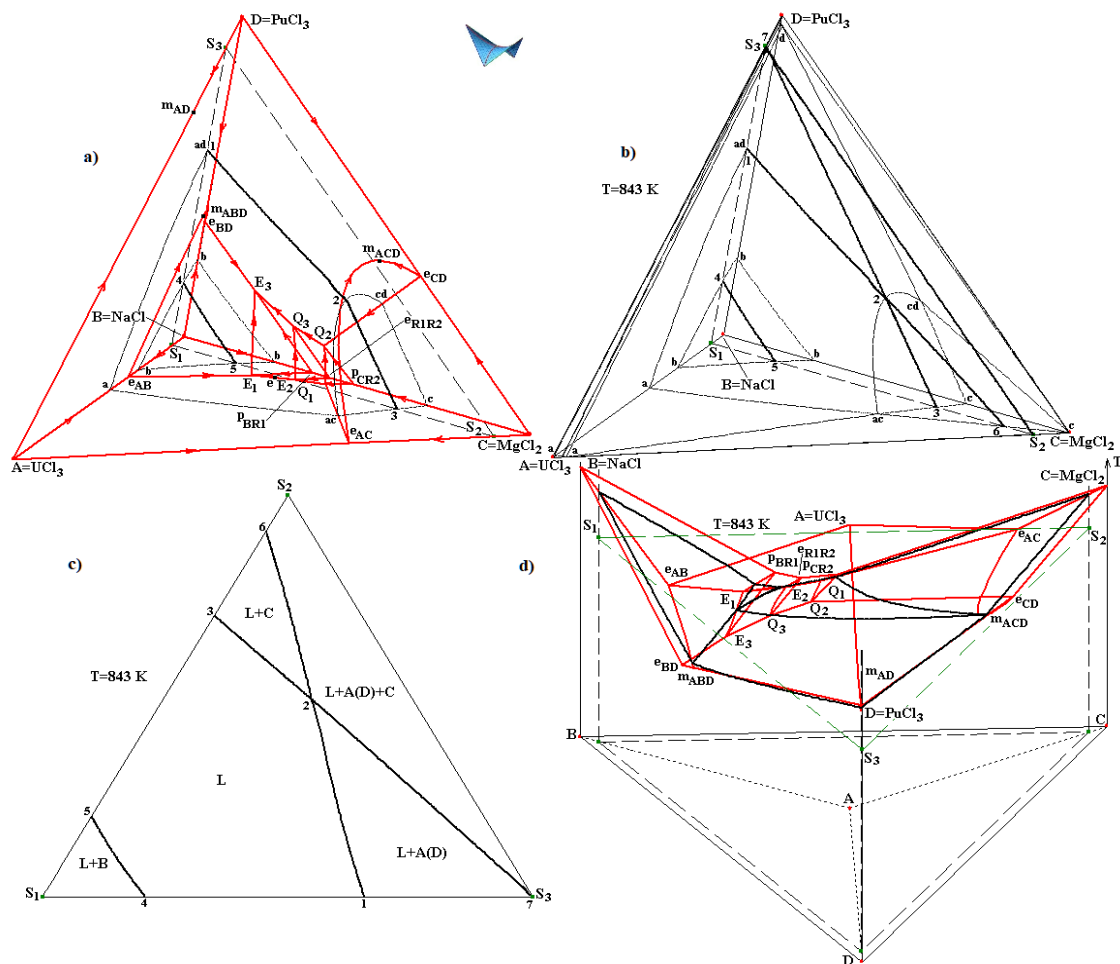


Рисунок 2. Изотермический 570°C – б) и политермический S1(0.1, 0.9, 0, 0)-S2(0.1, 0, 0.9, 0)-S3(0.1, 0, 0, 0.9) – d) трехмерные разрезы ликвидуса – а) T-x-y-z диаграммы; сечение плоскостью $z_1(\text{UCl}_3)=0.1$ трехмерного разреза 570°C совпадает с сечением плоскостью $T=570^\circ\text{C}$ трехмерного разреза $z_1(\text{UCl}_3)=0.1$ – c)

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН, проект №0270-2021-0002, и при частичной поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-38-90035 Аспиранты.

Литература

1. Beneš O., Konings R. J. M. Thermodynamic Evaluation of the NaCl-MgCl₂-UCl₃-PuCl₃ System // J. Nuclear Materials. 2008. Vol. 375. Pp. 202-208.
2. Bulavin L., Plevachuk Yu., Sklyarchuk V. et al. Physical Properties of Liquid NaF-LiF-LaF₃ and NaF-LiF-NdF₃ Eutectic Alloys // J. Nuclear Materials. 2013. Vol. 433. Pp. 329-333.
3. Lutsyk V., Zelenaya A., Nasrulin E., Zyryanov A. Computer Models of T-x-y Diagrams of NaCl-MgCl₂-UCl₃, NaCl-MgCl₂-PuCl₃, NaCl-UCl₃-PuCl₃ and MgCl₂-UCl₃-PuCl₃ Systems // Proceed. 12th Intern. Conf. on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (Belgrade, Serbia, 2014). Pp. 105-108.

О ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ МОДЕЛИ ЖИДКОСТИ СО СМЕЩЕННЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ЛЕННАРДА-ДЖОНСА

Локтионов И.К.

*Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина
likk@telenet.dn.ua, lok_ig@mail.ru*

Предложенный в [1,2] подход к расчёту термодинамических свойств жидких систем, основанный на выражении для свободной энергии, полученном ранее в [3,4]

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = F_{id} + \frac{n^2 V}{2} \tilde{v}_0 + \frac{V}{2\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} [\ln(1 + n\beta\tilde{v}(k)) - n\beta\tilde{v}(k)], \quad (1)$$

($\beta = 1/k_B T$ – обратная температура, k_B – постоянная Больцмана, $n = N/V$ – плотность числа частиц, $\tilde{v}_0 = \tilde{v}(0)$ – значение фурье-образа при $k=0$, $F_{id} = Nk_B T \ln(n \cdot \lambda^3)$, $\lambda = h/\sqrt{2\pi m_0 k_B T}$ – тепловая длина волны де Бройля, h – постоянная Планка, Ω — область определения функции $\tilde{v}(k)$) позволяет найти решение задачи для нескольких затравочных потенциалов – потенциала Юкавы, Майера и “простейшего” осциллирующего потенциала [5,6]. Системы с двухпараметрическими потенциалами допускают точное аналитическое решение в рамках приближения (1). Однако на этапе установления связи плотности с температурой при постоянном давлении, который неизбежно возникает при построении зависимостей свойств от температуры для любых потенциалов, приходится применять какой-либо алгоритм численного решения нелинейного уравнения или системы уравнений (равенства давлений и химических потенциалов) при расчёте свойств в двухфазной области. Подобная картина имеет место для моделей, описываемых, например, уравнениями Ван дер Вальс и Редлиха-Квонга и другими двухконстантными уравнения состояния.

Для построения потенциальных функций, аппроксимирующих “реальные” взаимодействия можно использовать различные линейные комбинации затравочных потенциалов. Исследования модельных систем с “реальными” потенциалами выполнены в работах [7-9]. В этих моделях, несмотря на то, что уравнение состояния удаётся записать в конечном виде, перед указанным этапом (воспроизведение свойств) требуется найти ещё и решение системы нелинейных уравнений, определяющих критическое состояние. Точное аналитическое решение, как для затравочных потенциалов [5,6], получить здесь невозможно. Поэтому необходимо привлекать численные методы решения системы для КТ.

Если же в качестве потенциальных функций рассматривать смещённый потенциал Леннарда-Джонса-Ми

$$V(r) = \varepsilon \frac{m}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{n/(n-m)} \left[\left(\frac{\sigma^2}{r^2 + \alpha^2}\right)^{n/2} - \left(\frac{\sigma^2}{r^2 + \alpha^2}\right)^{m/2} \right], \quad (2)$$

(ε, σ имеют обычный смысл, α – параметр смещения вдоль оси расстояний) с различными показателями, то задача воспроизведения свойств ещё более усложняется, поскольку входящий в свободную энергию (1) интеграл с соответствующими потенциалам (2) фурье-образами, оказывается неберущимся. Это означает, что уравнение состояния и все термодинамические функции модели жидкости с такими потенциалами могут быть представлены только в интегральной форме.

Таким образом, модели с потенциалами вида (2) представляют удобный объект для реализации основных численных методов интегрирования и решения нелинейных уравнений и их систем.

Литература

1. Локтионов И.К. Определение критических параметров классической однокомпонентной системы с модельным потенциалом взаимодействия // Теплофизика Высоких Температур. 2000. Т. 38. № 3. С. 512-515.
2. Локтионов И.К. Исследование температурных зависимостей термодинамических свойств паров цезия в модели с парным трёхпараметрическим потенциалом взаимодействия // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50. № 3. С. 384-391.
3. Зубарев Д.Н. Вычисление конфигурационных интегралов для системы частиц с кулоновским взаимодействием // ДАН СССР. 1954. Т. 35. № 4. С. 757-760.
4. Захаров А.Ю., Локтионов И.К. Классическая статистика однокомпонентных систем с модельными потенциалами // ТМФ. 1999. Т. 119. № 1. С. 167-176.
5. Локтионов И.К. Термодинамические свойства однокомпонентных систем с парными двухпараметрическими потенциалами взаимодействия // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49. № 4. С. 529.
6. Локтионов И.К. Применение двухпараметрических осциллирующих потенциалов взаимодействия для описания теплофизических свойств простых жидкостей // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50. № 6. С. 760-768.
7. Локтионов И.К. Исследование равновесных теплофизических свойств простых жидкостей на основе четырёхпараметрического осциллирующего потенциала взаимодействия // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 3. С. 250.
8. Локтионов И.К. Прогнозирование равновесных термодинамических свойств простых жидкостей в модели с четырёхпараметрическим потенциалом взаимодействия // Журнал технической физики. 2015. Т. 85. Вып. 3. С. 1-10.
9. Локтионов И.К. Математическое моделирование термодинамических свойств жидкости на основе двойного потенциала Юкавы. Аналитические результаты // Теплофизика высоких температур. 2019. Т. 57. № 5. С. 677-684.

ЖИДКОСТЬ СО СМЕЩЕННЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ЛЕННАРДА-ДЖОНСА: ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЁТ СВОЙСТВ В ОБЛАСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ

Локтионов И.К.

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина
likk@telenet.dn.ua, lok_ig@mail.ru

Основанный на идеях Дж. Гиббса статистический подход позволяет производить конкретные расчёты свойств модельной системы, если задан потенциал взаимодействия между частицами, образующими систему и известен способ вычисления её свободной энергии.

Выражение для свободной энергии системы N частиц, взаимодействующих посредством парного изотропного потенциала $V(r)$ и размещенных в объёме V при температуре T имеет вид [1,2]

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = F_{id} + \frac{n^2 V}{2} \tilde{v}_0 + \frac{V}{2\beta} I(n, \beta), \quad (1)$$

$$I(n, \beta) = \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \ln((1 + n\beta\tilde{v}(k)) - n\beta\tilde{v}(k)), \quad (2)$$

где β , k_B , $n = N/V$, F_{id} – имеют обычный смысл, $\tilde{v}_0 = \tilde{v}(0)$ – значение фурье-образа $\tilde{v}(k)$ при $k=0$, Ω – область определения функции $\tilde{v}(k)$.

Из (2) следует, что модель жидкости с потенциалом, для которого фурье-образ не существует, оказывается не доступной для исследования в подходе Д.Н. Зубарева [1]. К таким потенциалам относится и потенциал Леннарда-Джонса. Однако сингулярность потенциала в начале координат устраняется путём его сдвига вдоль оси расстояний. Фурье-образ смещённого потенциала Леннарда-Джонса

$$V(r) = \varepsilon \frac{m}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{n/(n-m)} \left[\left(\frac{\sigma^2}{r^2 + \alpha^2}\right)^{n/2} - \left(\frac{\sigma^2}{r^2 + \alpha^2}\right)^{m/2} \right], \quad (3)$$

(ε – глубина потенциальной ямы, σ – эффективный размер частицы, α – параметр смещения) вычисляется по формуле

$$\tilde{v}(k) = \int d^3 \vec{r} v(r) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = \frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} r v(r) \sin(kr) dr \quad (4)$$

и для показателей $n=8$ и $m=6$ равен

$$\tilde{v}(t) = A \cdot a^3 \exp(-t) \left[\frac{a^2}{6} (t^2 + 3t + 3) - (t+1) \right], \quad (5)$$

где $t = \alpha k$, $A = \varepsilon \frac{\pi^2 \sigma^3}{4} \frac{m}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{n/(n-m)}$

Интегралы, определяющие термодинамические характеристики через свободную энергию (1), содержат фурье-образ потенциала (3) и являются “неберущимися”, что является препятствием для получения аналитических соотношений при описании свойств модельной системы.

Расчёт зависимостей свойств от температуры (плотности) выполняется по следующей схеме. На первом этапе между параметрами

потенциала и критическими значениями плотности n_c и температуры T_c устанавливается связь, получаемая из решения системы уравнений $\{(\partial P/\partial n)_c = 0; (\partial^2 P/\partial n^2)_c = 0\}$, определяющей критическое состояние. Решение системы с фурье-образом (5) $x_c = n_c \beta_c \tilde{v}(0) = 0.8374$, $a = \sigma/\alpha = 1.5424$. Найденное решение используется для нахождения уравнения состояния в безразмерных координатах $\tau = T/T_c$, $\omega = n/n_c$. Уравнение состояния при заданном давлении $\Pi = P/P_c$ позволяет рассчитать соответствующие значения плотности $\omega(T)$ в интересующем интервале температур. На последнем этапе с учётом связи $\omega = \omega(T)$ выполняется построение зависимостей теплоёмкости $C_p(T)$ и $C_v(T)$, скорости звука $u_p(T)$ и коэффициента Джоуля-Томсона $\alpha_p(T)$ др. по формулам, получаемым из свободной энергии F .

На рисунках 1-4 сопоставляются температурные зависимости свойств, рассчитанные для потенциала (3) с показателями $n=8$ и $m=6$ и параметрами ε и σ для потенциала Леннарда-Джонса аргона при $P=10$ МПа (линий без кружков) с соответствующими экспериментальными данными [3] (линии с кружками).

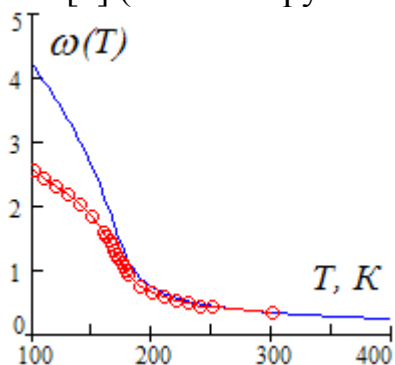


Рисунок 1. Приведенная плотность $\omega = n/n_c$

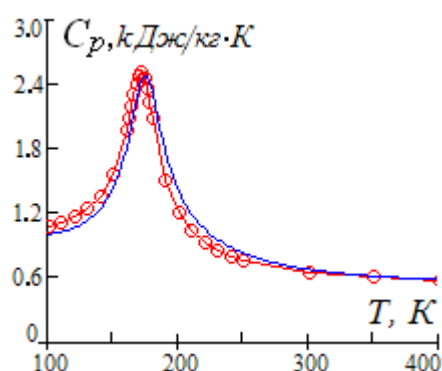


Рисунок 2. Изобарная теплоёмкость $C_p(T)$

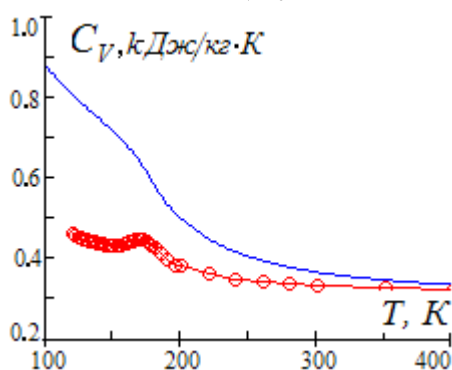


Рисунок 3. Изохорная теплоёмкость $C_v(T)$

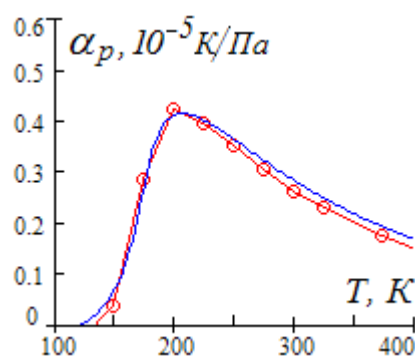


Рисунок 4. Коэффициент Джоуля-Томсона $\alpha_p(T)$

Литература

1. Зубарев Д.Н. Вычисление конфигурационных интегралов для системы частиц с кулоновским взаимодействием // ДАН СССР. 1954. Т. 35. № 4. С. 757-760.
2. Захаров А.Ю., Локтионов И.К. Классическая статистика однокомпонентных систем с модельными потенциалами // ТМФ. 1999. Т. 119. № 1. С. 167-176.
3. Stewart R.B., Jacobsen R.T. Thermodynamic Properties of Argon from the Triple Point to 1200 K with Pressures to 1000 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18 (2). P. 639.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЭПОКСИДНО-КРЕМНЕЗЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*Лыга Р.И., Михальчук В.М., Куриленко Д.Т., Линник Д.С.
Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
lygarita@mail.ru*

Эпоксидно-аминные полимеры продолжают находить широкое применение в качестве связующих, защитных и декоративных органических покрытий, матрицы в высокоэффективных композитных материалах и в качестве клеев. С течением времени воздействие окружающей среды приводит к ухудшению свойств полимерной сетки покрытий и материалов, и это, как известно, ограничивает срок службы. Таким образом, исследование процесса окисления эпоксидных полимеров и композитов является ключевой задачей в разработке более долговечных и высокопроизводительных материалов.

В данной работе изучен процесс окисления эпоксидного полимера и эпоксидно-кремнеземного композита аминного отверждения на основе циклоалифатического олигомера Eponex 1510. Формирование кремнеземных частиц проводили гидролитической поликонденсацией тетраэтоксисилана непосредственно в смеси эпоксидной смолы и полиамина Ancamine 2579. Количество наполнителя SiO_2 в композите составляло 2 масс. %.

Окисление немодифицированного полимера и композита проводили кислородом при его давлении 1 бар. Кинетику процесса окисления изучали газовольнометрическим методом в температурном диапазоне 150–210 °С. Определяли скорость поглощения кислорода плёночными образцами массой 150–200 мг. Установлено, что процесс окисления эпоксидного полимера и композита на его основе имеет автокаталитический характер. С повышением температуры увеличивается скорость поглощения кислорода. Немодифицированный полимер в указанном температурном диапазоне окисляется со скоростью от $(1,85 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$ до $(5,82 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, энергия активации процесса составляет $98,4 \pm 4,89$ кДж \cdot моль $^{-1}$, что согласуются с литературными данными.

Эпоксидно-кремнеземный композит поглощает кислород со скоростью от $(1,47 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$ до $(6,13 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Изучение температурной зависимости скорости процесса позволило предположить наличие двух механизмов окисления композита: при 150–170 °С и 170–210 °С.

При этом наличие низкомолекулярной золь-фракции в полимере и композите оказывает влияние на их процесс окисления. После удаления компонентов, неподшитых к трехмерной полимерной сетке, пленочные образцы окисляются с более высокой скоростью, что особо проявляется на глубоких стадиях процесса. Это оказывает влияние и на термоокислительную деградацию образцов в неизотермических условиях.

О ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ РОДИЯ

Магомедов М.Н.

*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия
mahmag4@mail.ru*

Для расчета поверхностных свойств ГЦК-Rh был использован метод, описанный в [1, 2]. Представим парное межатомное взаимодействие в однокомпонентном кристалле в виде потенциала Ми-Леннард-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры. Для определения параметров потенциала (1) был использован метод, предложенный в [3]. Данным методом для ГЦК-Rh было получено: $r_0 = 2.532 [10^{-10} \text{ m}]$, $D/k_B = 11214.52 [\text{K}]$, $b = 5.34$, $a = 3.35$.

Используя эти значения потенциала (1), методом из [1, 2] были рассчитаны значения: σ – удельная (на единицу площади) поверхностная энергия грани (100), $\sigma'(T)_V = (\partial\sigma / \partial T)_{V,N}$ – изохорная и $\sigma'(T)_P = (\partial\sigma / \partial T)_{P,N}$ – изобарная производные σ по температуре T , $\sigma'(P)_T = (\partial\sigma / \partial P)_{T,N}$ – изотермическая производная σ по давлению P , $\Delta_p = -(\partial \ln \sigma / \partial \ln \Sigma)_{T,N}$ – логарифмическая производная σ по площади поверхности Σ . Здесь V и N – объем и число атомов кристалла. Результаты, полученные при $P = 0$ и $T = 10, 300, 1000$ и 2000 К представлены в таблице. Во втором столбце представлено v/v_0 – нормированное значение объема, соответствующее $P = 0$ и указанной температуре, $v_0 = [\pi/(6k_p)]r_0^3 = 11.478 [\text{\AA}^3]$, $V_0 = v_0 N_A = 6.9122 [\text{cm}^3/\text{mol}]$, где k_p – коэффициент упаковки ($k_p(\text{ГЦК}) = 0.7405$).

T К	v/v_0	$\sigma(100)$ 10^{-3} J/m^2	$-\sigma'(T)_V$ $10^{-6} \text{ J/(m}^2\text{K)}$	$-\sigma'(T)_P$ $10^{-6} \text{ J/(m}^2\text{K)}$	$\sigma'(P)_T$ $10^{-3} \text{ J/(m}^2\text{GPa)}$	Δ_p
10	1.00409	3024.77	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-8}$	12.75	1.0061
300	1.00897	3002.98	62.13	115.26	13.18	1.0246
1000	1.02914	2916.12	65.89	128.12	14.65	1.0837
2000	1.06158	2784.18	64.88	135.77	17.12	1.1716

Экспериментальное значение удельной поверхностной энергии, измеренное при $T > 1000$ К, равно $\sigma/[\text{mJ/m}^2] = 2660 \pm 290 = 2370 - 2950$ [4], а теоретические оценки, полученные при $T = 0$ К, лежат в интервале $\sigma(100)/[\text{mJ/m}^2] = 2710 - 3040$ [4]. Оценок (экспериментальных либо теоретических) для производных функции σ в литературе пока нет.

Метод из [1, 2] позволил также изучить эволюцию поверхностных свойств как при изоморфном (при постоянной форме) уменьшении размера нанокристалла, так и при изомерном (при постоянной числе атомов N) изменении его формы. На рисунке 1-4 представлены барические зависимости поверхностных свойств для ГЦК-Rh. Расчеты были

выполнены как для макрокристалла ($N = \infty$), так и для нанокристалла кубической формы, состоящего из $N = 485$ атомов. Толстыми сплошными линиями 1, 3, 5 показаны зависимости для макрокристалла, а тонкими линиями 2, 4, 6 – для нанокристалла при температурах $T = 2000, 300, 10$ К, соответственно.

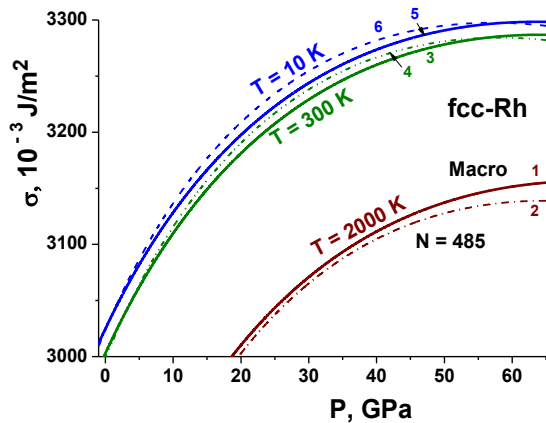


Рисунок 1. Барическая зависимость $\sigma(100)$ для ГЦК-Rh вдоль изотерм 2000 К (кривые 1 и 2), 300 К (кривые 3 и 4) и 10 К (кривые 5 и 6). Кривые 1, 3, 5 – для макро-, кривые 2, 4, 6 – результаты для нанокристалла из 485 атомов

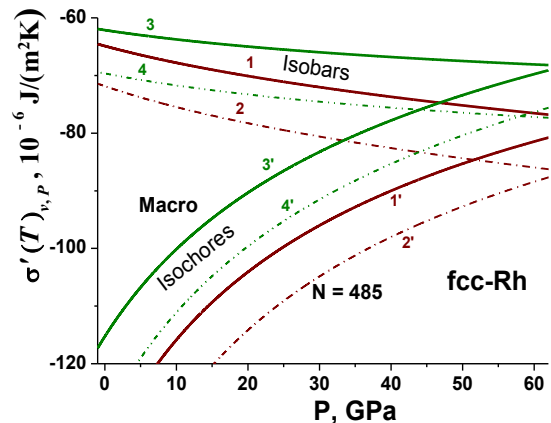


Рисунок 2. Барическая зависимость для $\sigma'(T)_v$ – спадающие линии 1–4 и для $\sigma'(T)_p$ – возрастающие кривые 1'–4'. Кривые 1, 2 и 1', 2' изотермы 2000 К, кривые 3, 4 и 3', 4' изотермы 300 К. Изотермы 10 К практически равны нулю

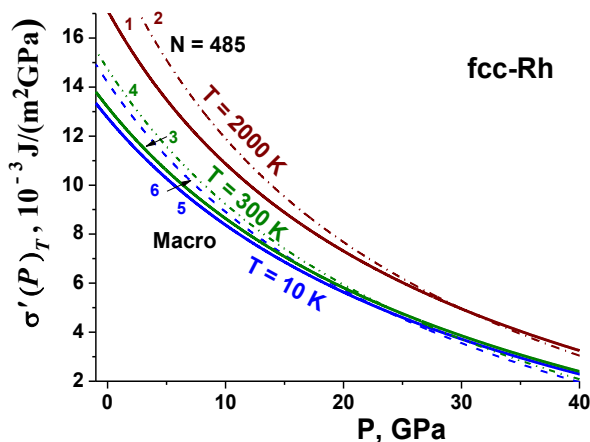


Рисунок 3. Барическая зависимость производной σ по P вдоль изотерм 2000 К (кривые 1 и 2), 300 К (3 и 4) и 10 К (5 и 6). Кривые 1, 3, 5 – для макро-, 2, 4, 6 – для нано-кристалла из 485 атомов

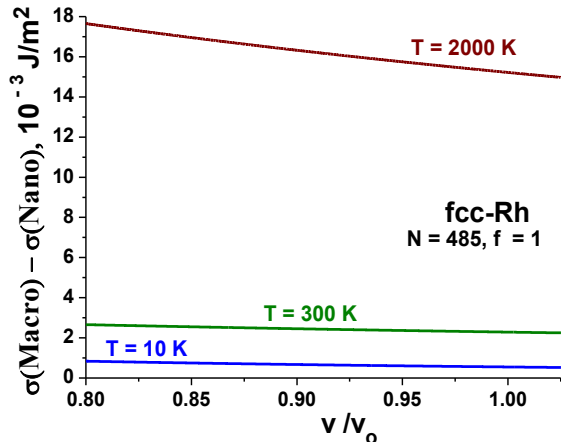


Рисунок 4. Изменение разницы удельной поверхностной энергии для макро- и нано-кристалла из 485 атомов от степени их сжатия. Верхняя линия – изотерма 2000 К, средняя – 300 К, нижняя – 10 К

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_мк).

Литература

1. Магомедов М.Н. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 487-504.
2. Магомедов М.Н. // Поверхность. 2020. № 11. С. 88-100.
3. Магомедов М.Н. // Физика Твёрдого Тела. 2020. Т. 62. № 7. С. 998-1003.
4. Patra A., Bates J.E., Sun J., Perdew J.P. // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2017. Vol. 114 (44). Pp. E9188-E9196.

УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА ДЛЯ НАНОСИСТЕМЫ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия
mahmag4@mail.ru

Рассмотрим равновесие двух нано-фаз (нанокристалл и нанокляп), каждая из которых ограничена поверхностью Гиббса площадью Σ_1 и Σ_2 , соответственно. Состояние этих двух нано-фазы с одинаковым числом атомов N определяется значением свободной энергии Гиббса: $G(P, T, \Sigma)$, которая зависит от давления (P), температуры (T) и площади поверхности (Σ) нано-фазы. Равновесие двух нано-фаз при фазовом переходе первого рода (ФП1) наблюдается при соблюдении условий: механического ($P_1 = P_2$), термического ($T_1 = T_2$) и химического ($G_1 = G_2$) равновесия. Для наклона линии ФП1 в T - P -координатах нами получено выражение:

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{\Delta v}{\Delta s} \left[1 + \frac{\Delta \sigma d\Sigma}{N \Delta v dP} \right] = \frac{\Delta v}{\Delta s} \left[1 - \frac{2 \Delta \sigma \Sigma}{3 N \Delta v B_T} \right], \quad (1)$$

где введены удельные (на атом) значения энтропии: $s = - [\partial(G/N)/\partial T]_{P, \Sigma}$ и объема: $v = [\partial(G/N)/\partial P]_{T, \Sigma}$, а также функция удельной (на единицу площади) поверхностной энергии: $\sigma = (\partial G/\partial \Sigma)_{T, P}$, $B_T = - (\partial P/\partial \ln \Sigma^{3/2})_T = - (\partial P/\partial \ln v)_T$ – модуль упругости, $\Delta x = x_l - x_s$ – скачек функции x при ФП1.

Легко видеть, что (1) обобщающее уравнение Клапейрона-Клаузиуса (УКК) на случай наносистемы с конечным числом атомов N и ограниченной поверхностью Гиббса с площадью Σ . Выражение (1) переходит в УКК при $\Sigma/N \rightarrow 0$, т.е. при переходе к макросистеме.

Как было показано в [1], при уменьшении N функции Δv и $\Delta \sigma$ уменьшаются одинаково и при определенном числе атомов обращаются в ноль. Так как $\Sigma/N \sim 1/N^{1/3}$, то выражение (1) можно представить в виде:

$$T_m'(P) = \frac{dT_m}{dP} = \frac{\Delta v}{\Delta s} \left[1 + \frac{C_\Sigma}{N^{1/3}} \right], \quad (2)$$

где функция C_Σ не зависит от числа атомов в наносистеме.

В случае ФП1 типа кристалл-жидкость (К-Ж) изменение удельной энтропии всегда положительно: $\Delta s = s_l - s_s > 0$, изменение удельной поверхностной энергии всегда отрицательно: $\Delta \sigma = \sigma_l - \sigma_s < 0$, и при $P = 0$ выполняется $T_m(\infty) > T_m(N)$. Но для изменения удельного объема возможны два варианта:

1. Для нормально плавящихся веществ $\Delta v = v_l - v_s > 0$, тогда $C_\Sigma > 0$, и функция $T_m'(P)$ будет увеличиваться при переходе от макро- к наносистеме. Этот вариант показан на рисунке 1, где сплошной линией показана зависимость $T_m(P)$ для макросистемы, а штриховой линией – для наносистемы.

2. Для веществ плавящихся аномально, например, Si, Ge, H₂O, выполняется $\Delta v = v_l - v_s < 0$. В этом случае $C_\Sigma < 0$, и функция $T_m'(P)$ будет уменьшаться при переходе от макро- к наносистеме. Этот вариант показан на рисунке 2, где сплошной линией показана зависимость $T_m(P)$ для макросистемы, а штриховой линией – для наносистемы.

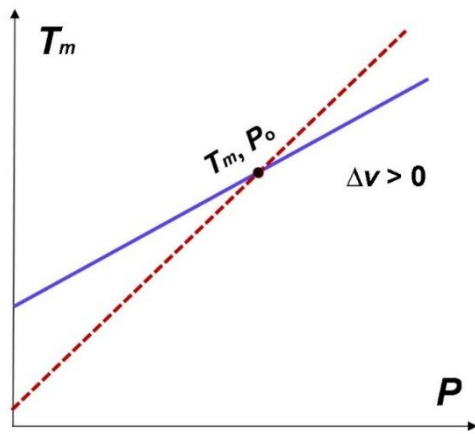


Рисунок 1. Зависимость $T_m(P)$ для веществ, у которых $\Delta v > 0$. Сплошная линия – для макро-, а штриховая – для нано-системы

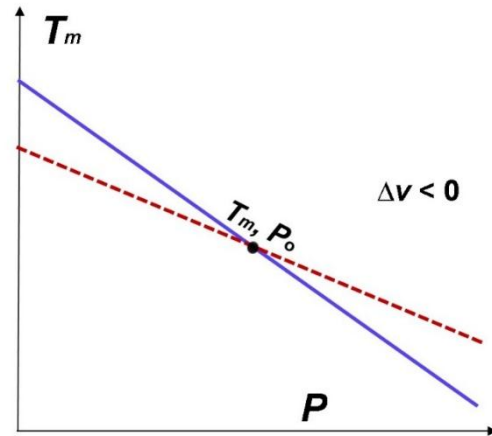


Рисунок 2. Зависимость $T_m(P)$ для веществ, у которых $\Delta v < 0$. Сплошная линия – для макро-, а штриховая – для нано-системы

Как видно из рисунков 1 и 2 при определенном давлении (P_0) зависимости $T_m(P)$ для макро- и нано-систем пересекаются. Легко понять, что в этой точке размерная зависимость для температуры ФП1 К-Ж исчезает. В области низких давлений ($P < P_0$) при изобарном уменьшении

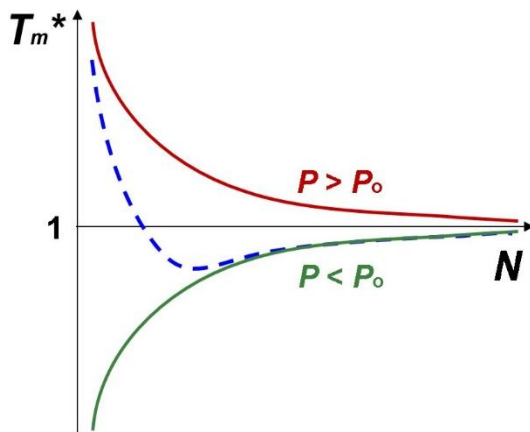


Рисунок 3. Изобарные размерные зависимости нормированной температуры ФП1 К-Ж для области низких ($P < P_0$, нижняя сплошная линия: $T_m^* < 1$) и высоких ($P > P_0$, верхняя сплошная линия: $T_m^* > 1$) давлений

размера наносистемы величина $T_m^* = T_m(N)/T_m(\infty)$ уменьшается: $T_m^* < 1$, а в области $P > P_0$ функция T_m^* при изобарном уменьшении N возрастает: $T_m^* > 1$. Это схематично показано на рисунке 3.

Если уменьшение N идет при внешнем давлении $P < P_0$, то при уменьшении размера (N) возрастает поверхностное давление ($P_{sf} \sim 1/N^{1/3}$ [2]). Это может привести к тому, что с некоторого размера N_p будет: $P + P_{sf} > P_0$. При этом функция T_m^* достигнув минимума, будет возрастать при уменьшении $N <$

N_p . Этот случай показан на рисунке 3 штриховой линией.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_мк).

Литература

1. Магомедов М.Н. // Журнал Технической Физики. 2011. Т. 81. № 9. С. 57-62.
2. Магомедов М.Н. // Российские Нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 5-6. С. 63-72.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СПЛАВОВ

Малашенко В.В.^{1, 2, 3}, Гладкая А.Д.⁴, Малашенко Т.И.^{4, 5}

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина

²Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

³Академия управления и государственной службы, Донецк, Украина

⁴Донецкий национальный университет экономики и торговли, Донецк, Украина

⁵Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина

malashenko@donfti.ru

Наиболее сильное влияние на механические свойства функциональных материалов скорость пластической деформации оказывает при их высокоскоростном деформировании, которое имеет место как при изготовлении различных деталей в процессековки, штамповки, резки, высокоскоростной обработки, так и в процессе их эксплуатации в условиях интенсивных внешних воздействий (удары, столкновения, пробивание защитных оболочек, сварка взрывом, воздействие лазерных и корпускулярных потоков) [1, 2]. Весьма интересным с точки зрения как фундаментальной, так и прикладной науки является исследование механических свойств состаренных сплавов, поскольку они широко применяются в различных областях машиностроения [3]. При высокоскоростном деформировании скорость пластической деформации достигает значений $10^3 - 10^9 \text{ с}^{-1}$, а скорость перемещения дислокаций, совершающих надбарьерное скольжение, составляет десятки, сотни и даже тысячи метров в секунду, в результате они преодолевают потенциальные барьеры структурных дефектов без помощи термических флуктуаций, т.е. динамическим образом. Процесс высокоскоростного деформирования существенно отличается от квазистатического. При надбарьерном скольжении механизм диссипации дислокационной энергии заключается в необратимом переходе кинетической энергии поступательного движения дислокации в энергию ее изгибных колебаний в плоскости скольжения, которые возникают при взаимодействии дислокаций с другими дефектами структуры. Такой механизм весьма чувствителен к виду спектра дислокационных колебаний, прежде всего к наличию спектральной щели. Высокоскоростная деформация обычно анализируется с помощью метода молекулярной динамики, который позволяет визуализировать многие особенности динамического взаимодействия движущихся дислокаций с другими дефектами структуры, однако не дает аналитической зависимости механических свойств функциональных материалов от их упругих модулей и характеристик содержащихся в них дефектов. Для широкого круга задач дислокационной динамики такие зависимости можно получить в рамках развитой нами теории динамического взаимодействия

структурных дефектов [4-7]. Весьма необычной оказывается скоростная зависимость механических свойств, в частности, динамического предела текучести сплавов, содержащих структурные дефекты, размеры которых отличаются весьма существенно – на порядок и более. Такая ситуация реализуется, например, в состаренных сплавах, содержащих как точечные дефекты – атомы легирующих примесей, так и зоны Гинье-Престона, радиус которых может составлять десятки и сотни постоянных решетки. Именно эти размеры определяют положение максимумов на скоростной зависимости силы динамического торможения, и, как следствие, на соответствующей зависимости предела текучести. Максимальное значение динамического торможения дислокации точечными дефектами достигается при скорости $v_d = b\Delta$, где Δ – щель в спектре дислокационных колебаний, b – модуль вектора Бюргерса, равный постоянной решетки. Максимум торможения зонами Гинье-Престона имеет место при значении скорости $v_G = R\Delta$, где R – радиус зоны Гинье-Престона. Именно при этих скоростях должны наблюдаться максимумы динамического предела текучести при условии, что константа динамического торможения дислокации точечными дефектами значительно превосходит константу фононного торможения, что имеет место либо при высокой концентрации легирующих примесей, либо при низких температурах. График скоростной зависимости силы торможения при выполнении данного условия имеет два участка с отрицательным наклоном. На этих участках происходит снижение динамического предела текучести при повышении скорости пластической деформации. Возникает динамическая неустойчивость дислокационного движения, что приводит к появлению скачков пластической деформации. В области низких температур такие скачки могут быть подавлены наложением постоянного магнитного поля.

Литература

1. Канель Г. И., Зарецкий Е.Б., Разоренов С.В., Ашитков С.И., Фортон В.Е. // УФН. 2017. Т. 187. № 5. С. 525-545.
2. Mayer P.N., Mayer A.E. // Journal of Applied Physics. 2016. Vol. 120 (7). P. 075901.
3. Abolfazl Azarniya, Ali Karimi Taheri, Kourosh Karimi Taheri // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 78115 (4). Pp. 945-983.
4. Варюхин В.Н., Малашенко В.В. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 9. С. 37– 42.
5. Malashenko V.V. // Physica B: Phys. Cond. Mat. 2009. Vol. 404 (2). Pp. 3890-3892.
6. Малашенко В.В. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 10. С. 1683-1685.
7. Малашенко В.В. // ПЖТФ. 2020. Т. 46. № 18. С. 39-41.

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО ОКСИДА СВИНЦА НА СТЕКЛЯНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

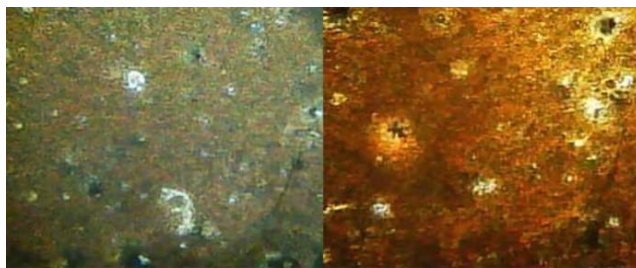
Малец М.А., Патапович М.П.

*Белорусская государственная академия связи, Минск, Беларусь
mpetpat@mail.ru*

Оксиды полупроводниковых материалов характеризуются рядом уникальных свойств, таких как высокая чувствительность к составу газовой фазы, каталитическая активность, высокая реакционная способность поверхности. Благодаря этим качествам данные вещества могут быть использованы в качестве активных элементов устройств газового контроля. Для изготовления таких приборов применяется одно- и двухимпульсный лазерный синтез.

При проведении данного исследования использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1, включающий в себя в качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами.

Для изучения динамики напыления на поверхность стекла наночастиц оксидов свинца был исследован результат воздействия серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 45 градусов к падающему излучению. Временной интервал между лазерными импульсами находился в диапазоне от 0 до 20 мкс. В качестве примера, на рисунке 1 приведены изображения поверхности стекла с нанесенными пленками при различной энергии накачки лазера: 20 и 25 Дж. Для демонстрации особенностей полученных пленок использовался микроинтерферометр Линника МИИ-4, дающий увеличение в 300 раз.



20 Дж

25 Дж

Рисунок 1. Изображение поверхности стекла после напыления оксидов свинца сдвоенными лазерными импульсами при энергии накачки 20 и 25 Дж на полированную поверхность

Данный рисунок отчетливо демонстрирует напыленную лазерным излучением поверхность, которая имеет довольно разрыхленную структуру. Она образована двухвалентным оксидом свинца PbO. Данное соединение включает в себя красные и желтые кристаллы, плохо растворимые в воде.

Таким образом, на примере синтеза тонкопленочных покрытий показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок на стекло непосредственно в воздухе, что снижает до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процессы осаждения.

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА В БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЯХ

Мараева Е.В.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
evmaraeva@etu.ru

Гидроксиапатит кальция (ГАп) в настоящее время активно используется в современной медицине в качестве антисептического покрытия при проведении операций, а также заменителя электроактивных протезных имплантатов. Одно из направлений применения гидроксиапатита в костной инженерии обуславливается возможностью индуцированного поверхностным зарядом ускоренного роста клеток. Целью настоящей работы является рассмотрение особенностей изучения гидроксиапатита кальция как электрета на основе анализа обзоров, проиндексированных на платформе Web of Science в течение последних нескольких лет.

Согласно [1], благодаря электроактивной природе живой кости, в настоящее время происходит непрерывное развитие костно-имитирующих электрически активных протезных имплантатов. В указанном обзоре обосновывается механизм электроактивной реакции ГАп с точки зрения его структуры, а также на основе исследований, проведенных методом тока термостимулированной деполяризации (ТСД). Кроме того, вызванный поверхностным зарядом ускоренный клеточный рост и пролиферация (быстрое размножение клеток) на ГАп подробно рассмотрены при экспериментах *in vivo* и *in vitro*.

Гидроксиапатит проявляет протонную проводимость. В работе [2] проводимость исследуется путем измерения комплексной диэлектрической проницаемости образцов поликристаллического гидроксиапатита, полученных в процессе спекания. Зависимости диэлектрической проницаемости от частоты, измеренные у образцов с различными размерами зерен, объясняются с помощью модели межфазной поляризации Максвелла-Вагнера. Результаты показывают, что поликристаллический гидроксиапатит состоит как из высокоимпедансной границы кристалла, так и из протонпроводящего зерна, имеющего проводимость около 10^{-7} См/см при 200 °С. Межфазная поляризация подтверждается с помощью измерений тока ТСД. В работе [3] показано, что поляризация композиций на основе ГАп даже в сильных поляризионных полях (до 90 кВ/см) не изменяет химический состав поверхности.

Одной из серьезных проблем, с которой сталкиваются ортопеды во время и после операции, является вероятность занесения бактериальной инфекции. В работе [4] демонстрируется новая техника индукции антибактериального ответа в биоматериалах-субстратах посредством поверхностной поляризации. Исследуется серия композиций ГАп-ZnO,

полученных спеканием при 1250 °С в течение 2 часов. Показано, что комбинация поверхностной поляризации и оптимального добавления ZnO в ГАп значительно улучшает антибактериальный клеточный ответ.

Таким образом, одной из перспективных особенностей ГАп является возможность формирования электрета. Образование электрета обуславливается межфазной поляризацией. Способность гидроксиапатита легко превращаться в электрет при относительно низких поляризационных полях (от 1 кВ/см) делает его отличным заменителем электроактивных протезных имплантатов. Решением проблемы бактериального воспаления является модификация ГАп различными добавками – микроэлементами металлов, например, цинка.

Для исследования возможности формирования композиционных структур на основе гидроксиапатита и оксида цинка в УНЛ «Наноматериалы» при помощи ручного гидравлического пресса ПГР-400 были получены таблетированные композиционные структуры на основе ГАп и ZnO. Порошки ГАп [5] и ZnO [6], изготовленные в нашей лаборатории, смешивались механическим методом. Особенности получения порошка гидроксиапатита методом осаждения из растворов с использованием микроволнового излучения представлено в работе [5]. Состав таблеток варьировался для выявления более эффективной структуры для антимикробных применений.

Литература

1. Saxena A., Pandey M., Dubey A. K. Induced Electroactive Response of Hydroxyapatite: A Review // Journal of the Indian Institute of Science. 2019. Vol. 99 (3). P. 339.
2. Nakamata K. et al. OHA Ceramic Electret for Vibration Energy Harvesting // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing. 2018. Vol. 1052 (1). P. 012116.
3. Saxena A., Kakimoto K., Dubey A. K. Polarization induced dielectric and electrical response of electrovector hydroxyapatite and ferroelectric sodium potassium niobate ceramics // Journal of Physics D: Applied Physics. 2020. Vol. 53 (39). P. 395402.
4. Singh A., Reshma K., Dubey A. K. Combined effect of surface polarization and ZnO addition on antibacterial and cellular response of Hydroxyapatite-ZnO composites // Materials Science and Engineering: C. 2020. Vol. 107. P. 110363.
5. Khalugarova K.N. et al. Influence of heating time and microwave radiation power on the microstructure and phase composition of calcium-phosphorus compounds during formation // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing. 2020. Vol. 1697 (1). P. 012050.
6. Yukhnovets O. et al. Zinc oxide hierarchical nanostructures for photocatalysis // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing. 2018. Vol. 993 (1). P. 012009.

РАСТВОРИМОСТЬ СЕРОВОДОРОДА В γ -БУТИРОЛАКТОНЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Матвиенко В.Г.

*Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина
Matvienko-1945@mail.ru*

γ -бутиролактон (γ -БЛ) является малолетучей жидкостью с низкой температурой замерзания (нормальная температура кипения $+204$ °С, температура кристаллизации $- 42$ °С), которая хорошо растворяет полярные компоненты природного газа (в частности, сероводород), не вступая с ними в химическое взаимодействие. Отсутствие систематических данных о растворимости сероводорода в нем не дает возможности рекомендовать γ -Б в качестве абсорбента для очистки природного газа. В связи с этим нами было проведено исследование растворимости сероводорода в этом растворителе в температурном интервале $0-50$ °С при давлениях, вплоть до давлений сжижения H_2S , то есть во всем интервале составов равновесной жидкой фазы. Растворимость изучалась с использованием экспериментальной методики, разработанной на кафедре физической и органической химии ДонНТУ. Основной частью установки для изучения растворимости является изготовленная из прозрачного кварцевого стекла ячейка равновесия, снабженная мембранным нуль-манометром. Ячейка с загруженными компонентами, массы которых устанавливались путем взвешивания на аналитических весах, помещалась в термостат. После установления равновесия определялось давление в системе и с помощью катетометра измерялись высоты столбов жидкой и газовой фаз. С использованием ранее проведенной калибровки ампулы ячейки определялся объем газовой фазы и ее масса по литературным значениям плотности газообразного сероводорода при данной температуре и давлении. Затем находилась масса сероводорода в растворе и его концентрация. После этого устанавливалась новая температура и проводились те же измерения. Такая методика позволяет при малых расходах реактивов за короткое время получить сравнительно большой объем надежной информации по равновесию жидкость – пар при повышенных давлениях.

В таблице 1 приведены равновесные давления и составы жидкой фазы системы γ -БЛ – H_2S при различных температурах. Эти данные свидетельствуют о том, что γ -БЛ хорошо растворяет H_2S , и его поглотительная способность сильно возрастает с увеличением давления и уменьшением температуры. Полученные экспериментальные данные по растворимости сероводорода в γ -бутиролактоне позволяют рассчитать активности, коэффициенты активности, избыточные энергии Гиббса, избыточные энтропии, дифференциальные теплоты растворения сероводорода (таблица 2).

Таблица 1. Равновесные давления P и мольные доли сероводорода X_c в жидкой фазе системы γ -БЛ – H_2S при различных температурах t

t , $^{\circ}C$	$P \cdot 10^{-5}$, Па	X_c	$P \cdot 10^{-5}$, Па	X_c	$P \cdot 10^{-5}$, Па	X_c	$P \cdot 10^{-5}$, Па	X_c	$P \cdot 10^{-5}$, Па	X_c
0,0	1,39	0,162	1,92	0,221	2,94	0,324	3,69	0,393	4,38	0,456
10,0	1,80	0,161	2,55	0,220	3,90	0,323	4,87	0,392	5,79	0,454
20,0	2,33	0,160	3,24	0,219	5,06	0,321	6,26	0,390	7,42	0,453
30,0	2,94	0,159	4,15	0,217	6,38	0,319	7,98	0,388	9,48	0,452
40,0	3,63	0,157	5,18	0,215	7,93	0,317	9,91	0,387	11,8	0,450
50,0	4,48	0,156	6,28	0,213	9,70	0,315	11,91	0,385	14,7	0,448
0,0	5,43	0,550	6,17	0,608	6,53	0,667	8,36	0,807	9,40	0,903
10,0	7,17	0,548	8,16	0,608	8,81	0,662	11,0	0,805	12,5	0,902
20,0	9,25	0,547	10,5	0,607	11,3	0,655	14,3	0,802	16,2	0,902
30,0	11,8	0,547	13,4	0,606	14,3	0,648	18,2	0,799	20,6	0,902
40,0	14,7	0,546	16,8	0,606	17,6	0,639	22,5	0,796	25,8	0,901
50,0	18,2	0,544	20,6	0,605	21,1	0,630	27,7	0,792	31,8	0,901

Таблица 2. Дифференциальные молярные теплоты растворения сероводорода в его γ -бутиролактоновых растворах при различных температурах

Мольная доля H_2S в растворе	Дифференциальная молярная теплота растворения, кДж/моль					
	$0,0^{\circ}C$	$10,0^{\circ}C$	$20,0^{\circ}C$	$30,0^{\circ}C$	$40,0^{\circ}C$	$50,0^{\circ}C$
0,100	-17,93	-17,85	-17,78	-17,75	-17,73	-17,64
0,200	-17,57	-17,46	-17,34	-17,26	-17,21	-17,08
0,300	-17,23	-17,10	-16,94	-16,84	-16,70	-16,53
0,400	-16,90	-16,74	-16,56	-16,38	-16,19	-15,97
0,500	-16,60	-16,40	-16,19	-15,95	-15,68	-15,39
0,600	-16,33	-16,10	-15,83	-15,51	-15,18	-14,80
0,700	-16,07	-15,80	-15,50	-15,09	-14,67	-14,20
0,800	-15,84	-15,52	-15,16	-14,70	-14,18	-13,60
0,900	-15,63	-15,28	-14,84	-14,30	-13,66	-13,00
1,000	-15,46	-15,05	-14,53	-13,93	-13,18	-12,40

В последней строчке таблицы 2 приведены теплоты конденсации чистого сероводорода. Как следует из данных таблицы 2, теплота растворения сероводорода по модулю уменьшается с ростом концентрации H_2S в растворе и увеличением температуры.

РАСТВОРИМОСТЬ СЕРОВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Матвиенко В.Г.

*Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина
Matvienko-1945@mail.ru*

Природный газ многих месторождений содержит сероводород, который является нежелательным компонентом и должен быть удален перед подачей газа в магистральные трубопроводы. Для очистки природного газа с малым содержанием сероводорода (несколько процентов) рациональным является использование абсорбентов, которые связывают этот компонент в химическое соединение (химические абсорбенты). Однако при высоком содержании сероводорода (десятки процентов) целесообразно применять абсорбенты, которые растворяют его без химического взаимодействия (физические абсорбенты), поскольку, в отличие от химических абсорбентов, их эффективность (т.н. емкость) увеличивается с ростом концентрации сероводорода в очищаемом газе. Кроме того, регенерация абсорбента от большей части поглощенного сероводорода осуществляется путем понижения давления. Для разработки технологии очистки природного газа с использованием физических абсорбентов необходимы экспериментальные данные о растворимости сероводорода в этих абсорбентах в широком диапазоне температур и давлений. Нами была исследована растворимость сероводорода как в летучих (метанол, ацетон), так и в малолетучих (N-метилпирролидон – N-МП, γ -бутиролактон – γ -БЛ, диэтиленгликоль – ДЭГ, смесях N-МП – ДЭГ) абсорбентах при температурах – 21⁰С – + 50⁰С и давлениях, вплоть до давлений сжижения сероводорода, во всем интервале составов жидкой фазы. При повышенных давлениях растворимость изучалась с использованием ячеек равновесия из кварцевого стекла, снабженных мембранным нуль-манометром. При атмосферном давлении применялся весовой метод.

В системе ацетон – сероводород (см. рисунок) установлено отрицательное отклонение от закона Рауля, что свидетельствует о высокой поглотительной способности ацетона. Метанол растворяет сероводород хуже, чем ацетон, о чем говорит значительное положительное отклонение от закона Рауля. Понижение температуры сильно увеличивает растворимость сероводорода как в одном, так и в другом растворителе.

Из исследованных малолетучих абсорбентов лучшим растворителем сероводорода является N-МП, немного хуже растворяет его γ -БЛ. На изотермах растворимости сероводорода в них отмечено отрицательное отклонение от закона Рауля.

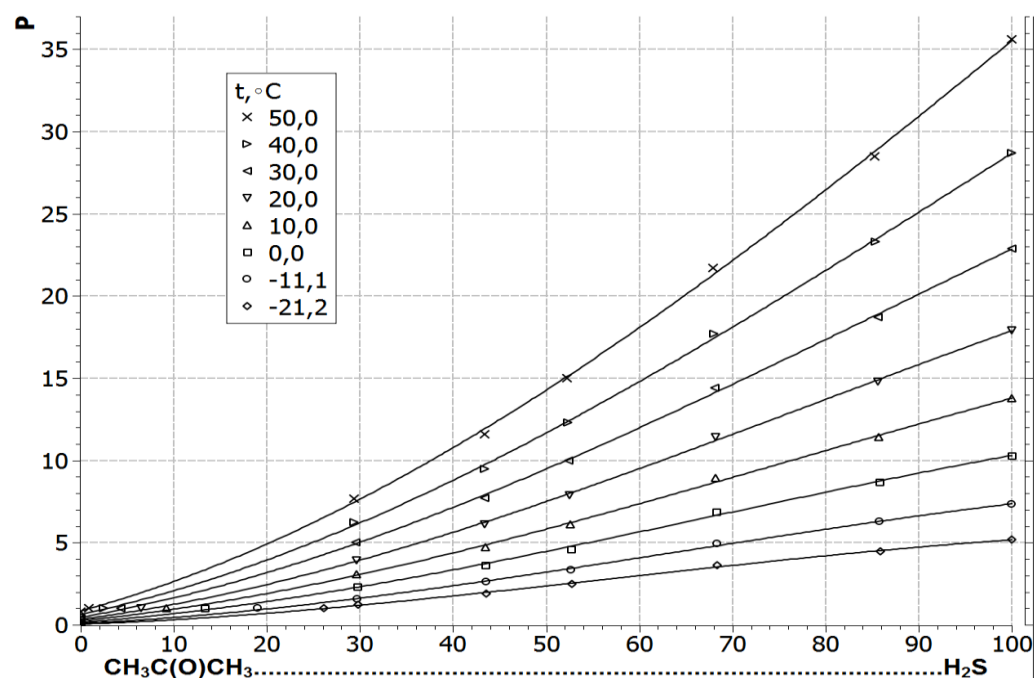


Рисунок. Зависимость равновесного давления от состава жидкой фазы в системе сероводород – ацетон при различных температурах (давление выражено в барах, состав жидкой фазы – в молярных процентах)

Смеси N-МП – ДЭГ растворяют сероводород лучше, чем ДЭГ, но хуже, чем чистый N-МП, причем растворимость растет с увеличением концентрации N-МП в двухкомпонентном растворителе. При постоянной температуре повышение концентрации N-МП в этом растворителе ведет к уменьшению положительного отклонения от закона Рауля и при определенном содержании N-МП оно становится нулевым, а затем и отрицательным. Поглощительная способность таких смесей позволяет рекомендовать их в качестве абсорбентов для очистки природного газа от сероводорода. При этом также будет происходить осушка газа и очистка его от меркаптанов и диоксида углерода.

Полученные экспериментальные данные по растворимости сероводорода в исследованных растворителях позволяют определить такие термодинамические характеристики сероводорода в растворе, как его активность, коэффициенты активности, дифференциальные молярные теплоты растворения и смешения, избыточные энергии Гиббса и энтропии. Все эта информация необходима для проведения технологических расчетов процессов очистки газа с использованием изученных абсорбентов и для развития теории растворов.

ЦИСТЕИН, СЕРИН, ФЕНИЛАЛАНИН, ТИРОЗИН, ГЛУТАМИНОВАЯ КИСЛОТА И ГЛУТАМИН. QTAIM ИССЛЕДОВАНИЯ.

*Матус Я.А., Русакова Н.П., Туровцев В.В.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
yana-matus1999@mail.ru*

Роль аминокислот (АМК) в жизни человека трудно переоценить. Они являются основными компонентами биосинтеза белков и ферментов всех живых организмов. Эти важнейшие вещества используются в медицине, в пищевой отрасли, в химической промышленности и т. д. – и их физико-химические свойства уже исследованы. Тем не менее, многие из них требуют дополнительного уточнения, например, распределение электронной плотности ($\rho(r)$) имеет особенности, влияющие на термодинамические свойства молекул. Наиболее удобно проводить рассмотрение $\rho(r)$ в рамках квантовой химии. В работе представлены электронные свойства групп (заряд и объем) *L*-АМК: цистеина (1), серина (2), фенилаланина (3), тирозина (4), глутаминовой кислоты (5) и глутамина (6) (рисунок), полученные с использованием функционала ВЗLYP и «квантовой теории атомов в молекулах» QTAIM [1].

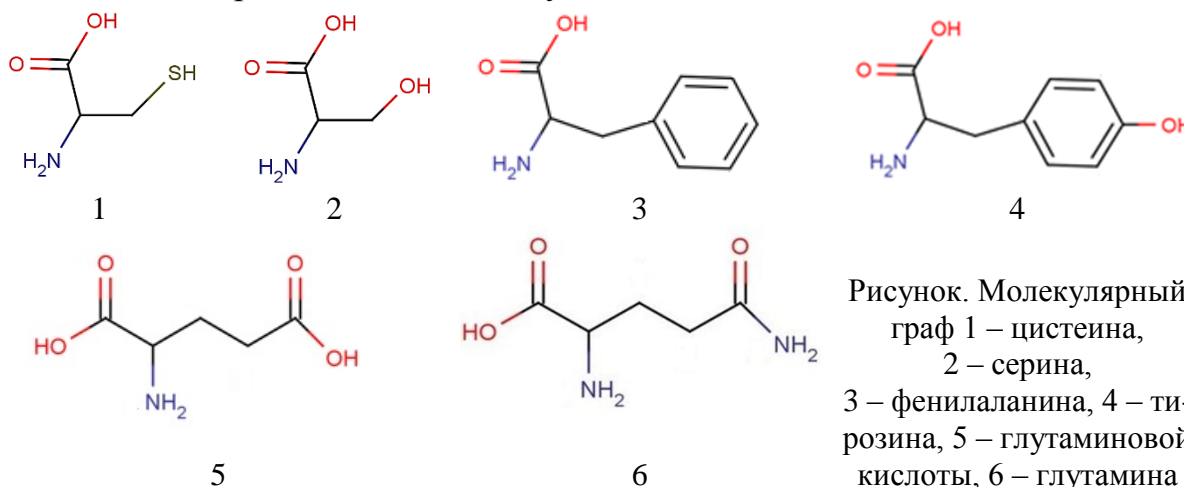


Рисунок. Молекулярный граф 1 – цистеина, 2 – серина, 3 – фенилаланина, 4 – тирозина, 5 – глутаминовой кислоты, 6 – глутамина

Исследуемые структуры *L*-АМК можно описать одной структурной формулой: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{COOH})\text{H}-\text{CH}_2-\text{R}$, где $\text{R} = \text{SH}, \text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}, \text{CH}_2-\text{COOH}, \text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$. Групповые заряды $q(\text{R})$ (таблица) исследуемых молекул показывают электроноакцепторные свойства всех R , а также NH_2 и COOH пептидного фрагмента, что отражено в отрицательных зарядах их атомных бассейнов. Наиболее электроотрицательной является группа OH серина ($q(\text{OH}) = -0,545$ а.е.), она стягивает электронную плотность с соседней CH_2 , оказывая на ее $q(\text{R})$ отрицательный индуктивный эффект. Донорами $\rho(r)$ для NH_2 и COOH пептидного фрагмента сопоставление $q(\text{R})$ дает ближайшие CH и CH_2 .

Незначительные изменения интегральных характеристик NH_2 пептидного фрагмента в рассмотренных соединениях $q(\text{NH}_2) = -0,296 \pm 0,005$ а.е. и $V(\text{NH}_2) = 26,8 \pm 0,1 \text{ \AA}^3$ говорят о достаточно малой

подвижности ее $\rho(r)$. Наиболее подвижна $\rho(r)$ метилена, связанного с R и находящегося под индуктивным влиянием сразу двух электроотрицательных групп: R и $H_2N-C(COOH)H$ ($q(CH_2)$ изменяется от 0,051 до 0,564 а.е., а ее $V(CH_2)$ от 21,7 до 22,6 Å^3 , $q(H_2N-C(COOH)H)$ меньше нуля во всех рассматриваемых молекулах).

Таблица. Заряды $q(R)$ и объемы $V(R)$ групп цистеина (1), серина (2), фенил-аланина (3), тирозина (4), глутаминовой кислоты (5) и глутамина (6)

АМК	COOH	CH	NH ₂	CH ₂	R	R
$q(R)$, в а.е						
1	-0,177	0,436	-0,290	0,051	-0,019	SH
2	-0,160	0,438	-0,297	0,564	-0,545	OH
3	-0,179	0,421	-0,300	0,084	-0,026	C ₆ H ₅
4	-0,182	0,420	-0,301	0,084	-0,021	C ₆ H ₄ OH
5	-0,185	0,418	-0,296	0,111	-0,048	CH ₂ COOH
6	-0,188	0,414	-0,298	0,112	-0,039	CH ₂ CONH ₂
$V(R)$, в Å^3						
1	46,6	13,3	26,9	22,6	38,7	SH
2	46,6	13,2	26,8	21,7	21,8	OH
3	46,8	13,4	26,9	22,4	108,6	C ₆ H ₅
4	46,8	13,4	26,9	22,4	118,8	C ₆ H ₄ OH
5	46,8	13,4	26,7	22,1	69,4	CH ₂ COOH
6	46,6	13,5	26,7	22,1	75,5	CH ₂ CONH ₂

Сравнение зарядов групп CH_2 , $COOH$, $H_2N-C(COOH)H$, NH_2 , SH , C_6H_4OH , C_6H_5 , OH , CH_2COOH и CH_2CONH_2 рассмотренных аминокислот (таблица) позволило составить соотношение $q(R)$:

$$q(CH_2) > q(SH) > q(C_6H_4OH) > q(C_6H_5) > q(CH_2CONH_2) > q(CH_2COOH) > > q(H_2N-C(COOH)H) > q(COOH) > q(NH_2) > q(OH),$$

на основании которого общая для исследуемых молекул качественная шкала групповых электроотрицательностей $\chi(R)$ имеет вид:

$$\chi(CH_2) < \chi(SH) < \chi(C_6H_4OH) < \chi(C_6H_5) < \chi(CH_2CONH_2) < \chi(CH_2COOH) < < < \chi(H_2N-C(COOH)H) < \chi(COOH) < \chi(NH_2) < \chi(OH).$$

Достаточно высокая подвижность электронной плотности групп CH_2 и CH не позволяет получить соотношение $\chi(R)$ между ними, что привело к исключению группы CH из общей шкалы $\chi(R)$.

Литература

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПЛАТИНО-РОДИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Мерецкий А.М., Кудряшов Н.И.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия
ammeretski@mail.ru*

Адсорбция является важной стадией процессов восстановления органических соединений на электродах-катализаторах из металлов платиновой группы. Без достоверных сведений о характере адсорбционных явлений на поверхности электрода, невозможно сделать надежных выводов о путях и закономерностях протекания электрохимических процессов.

В данной работе приводятся результаты исследования адсорбции акриловой (АК), кротоновой (КК) и малеиновой кислот (МК) на платине, родии и их сплавах следующего состава, ат.% Rh: 20, 40 и 80. Для изучения адсорбции непределельных карбоновых кислот использовали одну из разновидностей импульсных электрохимических методов – метод адсорбционного замещения [1]. Фоновым раствором служил водный раствор 0,5 М H₂SO₄. В качестве электрода сравнения использовали ртутно-сульфатный электрод в среде 0,5 М H₂SO₄. Потенциалы электродов E_r приведены по отношению к потенциалу обратимого водородного электрода в том же растворе при температуре опыта и давлении водорода $p(\text{H}_2) = 1$ атм.

Изучение кинетики адсорбции акриловой, кротоновой и малеиновой кислот ($R - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$, где $R = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$ и $-\text{COOH}$ соответственно) из водных растворов различной концентрации ($c = 10^{-4} - 10^{-1}$ М) показало, что при заданной степени заполнения Θ_R скорость процесса на поверхности Pt/Rh-электродов, так же как на чистых Pt и Rh, линейно возрастает с увеличением концентрации органического вещества в растворе и одновременно экспоненциально падает с ростом степени заполнения при заданной объемной концентрации. Это означает, что скорость адсорбции непределельных карбоновых кислот на платино-родиевых электродах описывается уравнением Рогинского-Зельдовича

$$v = kc \exp(-\alpha f \Theta_R), \quad (1)$$

где константа скорости реакции k, c^{-1} , фактор неоднородности поверхности f и коэффициент переноса α зависят от материала электрода.

Установлено, что заполнение поверхности хемосорбированным органическим веществом при одной и той же объемной концентрации в значительной степени определяется составом бинарной системы Pt – Rh и оказывается существенно выше на сплавах с более высоким содержанием пла-

тины. При переходе от платины к родию скорость адсорбции карбоновых кислот в области средних заполнений падает более, чем на порядок.

На основании данных адсорбционных кинетических измерений были определены значения максимальной адсорбции непредельных кислот в растворах различной концентрации. Экспериментальные данные для всех изученных систем хорошо линеаризуются в координатах “степень заполнения – логарифм объемной концентрации” и могут быть описаны уравнением логарифмической изотермы адсорбции Темкина

$$\Theta_R = a + \frac{1}{f} \ln c \quad (2)$$

Величина максимальной адсорбции для всех кислот существенно выше на сплавах, обогащенных родием, например, степень заполнения в случае акриловой кислоты возрастает с $\Theta_{R,max} = 0,6$ на платине до $\Theta_{R,max} = 0,7$ на родии. Таким образом, более половины поверхностных атомов электрода-катализатора непосредственно связаны с молекулами адсорбированного органического вещества, тогда как остальные 30–40 % поверхности, доступной для адсорбции водорода, блокированы для адсорбции акриловой кислоты, по-видимому, вследствие стерических затруднений, обусловленных размерами адсорбирующегося вещества. Это заключение косвенно подтверждается тем фактом, что для кротоновой и малеиновой кислот величина предельного заполнения на всех электродах оказывается заметно меньше, чем для акриловой кислоты. Так в случае малеиновой кислоты величина адсорбции снижается до $\Theta_{R,max} = 0,5$ на платине и $\Theta_{R,max} = 0,56$ на родии. Таким образом, величина $\Theta_{R,max}$ на всех изученных сплавах убывает в ряду АК>КК>МК, т.е. в направлении усложнения природы заместителя при двойной С = С – связи.

Для установления природы адсорбционных связей непредельных кислот с поверхностью Pt / Rh – электродов проводили изучение адсорбции продуктов их гидрирования – пропионовой и янтарной кислот. Сравнение величин адсорбции непредельных и предельных кислот показывает, что $\Theta_{R,max}$ последних на всех электродах примерно на порядок ниже. Так как различие в строении указанных соединений связано лишь с отсутствием в молекулах непредельных кислот двойной С = С – связи, то полученные данные указывают на то, что адсорбция непредельных соединений происходит, главным образом, по двойной углерод-углеродной связи в результате формирования π – комплекса с атомами электрода-катализатора. В противном случае заметного различия в величинах адсорбции непредельных и предельных кислот не должно бы наблюдаться.

Литература

1. Кудряшов Н.И., Мерещкий А.М. Адсорбция непредельных карбоновых кислот на иридиево-родиевых электродах // Тр. научной конференции “Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции”. Иваново: Плес. 2010. С. 23-26.

НЕРАВНОВЕСНАЯ ЭВОЛЮЦИОННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ, ПОДВЕРЖЕННЫХ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Метлов Л.С

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина,
Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
lsmet@donfti.ru*

Неравновесная эволюционная термодинамика (НЭТ) в своем первоначальном варианте довольно прилично описывает процессы дефектообразования в процессах обработки методами мегапластической деформации (МПД) металлов с поликристаллической структурой [1,2]. При этом предполагалось, что фазовое состояние металла не менялась или менялась незначительно. В большом количестве практически интересных случаев это условие выполняется, однако в последнее время все чаще обработке МПД стали подвергать сплавы, склонные к структурным фазовым превращениям. Причем вызывают интерес, как диффузионные фазовые превращения сложных сплавов, как баланс процессов растворения легирующего компонента и образования нанокристаллитов из него же [3], так и бездиффузионные мартенситные фазовые превращения.

В этой постановке плотность внутренней энергии, обусловленная дефектной подсистемой, будет иметь вид

$$u_{def}(h_P, h_D, h_g) = u_0 + \sum_{l=P,D,g} \left(\varphi_{0l} h_l - \frac{1}{2} \varphi_{1l} h_l^2 + \frac{1}{3} \varphi_{2l} h_l^3 - \frac{1}{4} \varphi_{3l} h_l^4 \right) + u_{interact}, \quad (1)$$

где h_l – плотности структурных дефектов, точечных дефектов $l = P$, дислокаций $l = D$ и границ зерен $l = g$ в данном примере, φ_{kl} – энергетические коэффициенты модели. Последнее слагаемое описывает взаимодействия линейные и нелинейные между дефектами различных типов, а также взаимодействие с компонентами сплава.

Тетрагональный фазовый переход в существенно упрощенном виде описывается плотностью свободной энергией

$$f_s = f_0 + \frac{1}{2} a e_3^2 + \frac{1}{3} b e_3^3 + \frac{1}{4} c e_3^4 + \sigma e_3, \quad (2)$$

где e_3 – одна из компонент сдвиговой деформации, играющая роль параметра порядка (ПП), а, b, c – постоянные модели [4], σ – внешние напряжения, действующие вдоль направления e_3 .

Переход к внутренней энергии для структурной части осуществим согласно соотношению $u_s = f_s + Ts$, где T – температура, s – энтропия. Система кинетических уравнений для структурных дефектов и для ПП будет иметь вид

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \gamma_P \left(\varphi_{0P} - \varphi_{1P} h_P + \varphi_{DP} h_D + \varphi_{gP} h_g + \varphi_{OP-P} OP \right) + f_P, \quad (3)$$

$$\frac{\partial h_D}{\partial t} = \gamma_D \left(\varphi_{0D} - \varphi_{1D} h_D + \varphi_{PD} h_P + \varphi_{gD} h_g + \varphi_{OP-D} OP \right) + f_D, \quad (4)$$

$$\frac{\partial h_g}{\partial t} = \gamma_g \left(\varphi_{0g} - \varphi_{1g} h_g + \varphi_{2g} h_g^2 - \varphi_{3g} h_g^3 + \varphi_{gP} h_P + \varphi_{gD} h_D + \varphi_{OP-g} OP \right) + f_g. \quad (5)$$

$$\frac{\partial e_3}{\partial t} = \gamma_{OP} \left(\varphi_{0OP} - \varphi_{1OP} e_3 + \varphi_{P-OP} h_P + \varphi_{D-OP} h_D + \varphi_{g-OP} h_g \right) + f_P, \quad (6)$$

Здесь γ_P , γ_D , γ_g , γ_{OP} – кинетические коэффициенты для точечных дефектов, дислокаций, границ зерен и для ПП, функции f_l с тем же смыслом, моделируют случайные источники, тепловые флуктуации или шумы.

Таким образом, получена система непротиворечивых формул и соотношений, в которых предполагается описание возможных фазовых переходов мартенситного типа в процессе обработки сплавов в процессе мегапластической деформации. Кроме того, точечные дефекты могут представлять собой атомы замещения, например, в форме двухкомпонентного сплава *Cu-Ag* [3]. Уравнение (3) в этом случае будет описывать формирование стационарной плотности (или концентрации) растворенного атома *Ag* в основной матрице *Cu*.

Генерация новых «дефектов» в этом случае будет сопряжена с растворением серебра из нанокристаллитиков с размером порядка 10 нм и распределения его за счет диффузии равномерно по объему матрицы. Аннигиляция дефектов представляет противоположный процесс выпадения серебра в «осадок» в ближайший существующий нанокристаллитик или образование нового нанокристаллика. Стационарное состояние возникает, когда оба этих процесса динамически уравниваются.

Отметим, что поскольку уравнение (3) не учитывает неоднородных вкладов, то процессы диффузии в нем описываются косвенно кинетическим коэффициентом γ_P . При меньшей диффузии формирование стационарного состояния может оказаться трудно достижимым. См. диаграмму для сплава *Cu-Pb* в работе [3]

Литература

1. Metlov L.S. Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 106. P. 165506.
2. Metlov L.S. Phys. Rev. E. 2014. Vol. 90. P. 022124.
3. Straumal B.B. et al. Acta Materialia. 2020. Vol. 195. P. 184-198.
4. Vasil'ev A.N. et al. Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59 (2). P. 1113.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЯИЧНОГО ФОСФАТИДИЛХОЛИНА И ХОЛЕСТЕРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Милаёва И.В.¹, Зайцев И.С.², Царькова М.С.¹, Зайцев С.Ю.³

¹ ФГБОУ ВО МГАВМиБ – МВА им. К.И.Скрябина, Москва, Россия

*² Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия*

*³ ФГБНУ ФИЦ ВИЖ им. Л.К. Эрнста, Подольск, п. Дубровицы, Россия
ira-gurievich@list.ru*

В связи с существенным повышением устойчивости микроорганизмов к действию медикаментов, прежде всего антибиотиков, чрезвычайно актуален поиск других антибактериальных средств, в том числе получение препаратов на основе серебра. В небольших концентрациях (50 мкг/л) серебро безопасно для живого организма, но проявляет разрушительное действие по отношению к большинству бактерий и вирусов. Применение серебра в виде наночастиц (НЧАg) позволяет в сотни раз снизить его концентрацию по сравнению с ионной формой с сохранением всех антимикробных свойств [1]. Важной задачей является как разработка нетоксичных антимикробных препаратов на основе НЧАg, сохраняющих свои бактерицидные свойства и стабильность в течение длительного периода, так и выяснение механизмов взаимодействия НЧАg с клетками и тканями живого организма.

Целью работы было изучение влияния заданных концентраций НЧАg на структуру (размер) частиц и поверхностное натяжение (ПН) модельных систем, полученных на основе неочищенного яичного фосфатидилхолина и холестерина. В работе детально изучены смеси из следующих липидов: фосфатидилхолин неочищенный (РСel), холестерол (Хол). Показано, что под действием средних концентраций НЧАg (до 0,3-0,5 отн.ед.) в пробах с РСel происходят существенные изменения размера частиц в смеси. Причем, в смесях РСel-Хол добавка НЧАg даже в низкой концентрации (0,01 отн.ед.) уже вызывает уменьшение среднего диаметра частиц в 1,5 раза. Показано, что присутствие достаточно крупных частиц НЧАg (при временах «существования поверхности» от 0,5 до 5 с) даёт более высокие показатели ПН, а изменение размера частиц приводит к изменениям ПН: увеличение размера – повышение ПН, и наоборот. Изучение взаимодействия НЧАg с природными веществами, такими как фосфолипиды, полисахариды, белки и пептиды, имеет большое фундаментальное и практическое значение [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 19-03-00717).

Литература

1. Милаёва И.В., Зайцев С.Ю. Трехкомпонентные модельные системы на основе яичного фосфатидилхолина и холестерина в присутствии наночастиц серебра // Ветеринария, зоотехния и биотехнология. 2021 (в печати).

ЭНЕРГЕТИКА НАФТАЛИНОВ

Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С.

*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
РАН, Москва, Россия
eamir02@mail.ru*

Целью работы является определение энтальпии образования и энергии перестройки радикалов нафталина на основе предложенного нами расчетного метода двойной разности, а также определение энергий связей в производных нафталина и корректировка их энтальпий образования в соответствии с энтальпиями образования радикалов.

При расчете используются данные по энтальпиям образования производных исследуемого радикала в газовой фазе, данные реперного радикала, гомологичного исследуемому радикалу, и энтальпии образования соответствующих производных реперного радикала. Полученная величина энтальпии образования исследуемого радикала позволяет далее прокорректировать имеющиеся экспериментальные и расчетные данные для соединений – производных исследуемого радикала. Гомологическим рядом для радикалов является такой ряд радикалов, в котором атом-носитель радикального электрона имеет одинаковые связи ближайшего окружения. Так радикал метил не является гомологом для этила, пропила и других первичных алкильных радикалов из-за его особого ближайшего окружения и, соответственно, не может использоваться в расчетах по методу двойной разности других алкильных радикалов. Для радикалов нафталина гомологами являются радикалы бензола, антрацена и других конденсированных ароматических соединений.

В качестве реперного (гомологического) радикала для нафталина использован радикал фенил, энтальпия образования которого $337,2 \pm 1,3$ кДжмоль⁻¹. Реперные пары для производных нафталина составляли: бензол, толуол, анилин, фенол, хлорбензол, бензойная кислота и нитробензол. Для энтальпии образования радикалов нафтил-1 и нафтил-2 из более надежных величин энтальпий образования веществ получена одинаковая величина $405 \pm 2,0$ кДж·моль⁻¹. Энергия перестройки радикалов нафталина одинакова и равна 0.

Энтальпии образования в газовой фазе для производных нафталина после коррекции к энтальпии образования радикалов нафтила-1 и нафтила-2 получены равными в газовой фазе (кДж·моль⁻¹): 1-метилнафталин $118,4 \pm 2,0$ ($115,5 \pm 1,5$); 1-хлорнафталин $120,0 \pm 2,0$ ($119,8 \pm 9,7$); 1-нафтиламин $154,8 \pm 3,0$ ($157,6 \pm 6,8$); 1-гидроксинафталин $-28,6 \pm 2,0$ ($-30,4 \pm 1,6$); 1-карбоксихнафталиновая кислота $-226,2 \pm 2,0$ ($-223,1 \pm 1,0$); 1-нитронафталин $133 \pm 2,0$ ($145,0 \pm 0,5$); 2-метилнафталин $118,4 \pm 2,0$ ($115,9 \pm 2,0$); 2-нафтиламин $154,8 \pm 5,0$ ($133,8 \pm 4,9$); 2-гидроксинафталин $-28,6 \pm 2,0$ ($-29,9 \pm 1,7$); 2-карбоксихнафталиновая кислота $-226,3 \pm 2$ ($-232,5 \pm 1,6$).

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ ТРЕТБУТИЛ-N-ХИНОНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ TRITON X-100

Молодочкина С.В.¹, Лошадкин Д.В.².

¹ Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Ярославль, Россия

² Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
molodochkina95@mail.ru

В биохимических процессах роль хинонов разнообразна. В частности, являясь акцепторами алкильных радикалов, эти соединения могут тормозить цепные процессы, происходящие в биологических системах [1]. Для оценки антиоксидантной активности используются различные упрощённые модели, одной из которых является окисление метиллинолеата в мицеллах Triton X-100 с использованием водорастворимого инициатора ААРН [2]. Однако исследование антиоксидантной активности в данной системе сопряжено с дополнительными трудностями. Установлено, что трет-бутил-п-хинон (tBu-Q) тормозит окисление метиллинолеата внутри мицелл Triton X-100. Одним из параметров антиоксидантной активности является стехиометрический коэффициент ингибирования (f), который рассчитывается с помощью интегрального метода, разработанного для гомогенных систем. Этот же метод применяется и в мицеллах.

Сопоставление зависимостей скорости поглощения кислорода от времени для ингибированного и неингибированного процессов показало, что скорость ингибированного процесса не выходит на скорость неингибированного. Формально это означает, что стехиометрический коэффициент ингибирования значительно превышает теоретическое значение равное 1. Причиной такого эффекта является, то, что методика расчёта f , разработанная для гомогенных систем, не учитывает, того что в исследуемой мицеллярной системе скорость процесса без ингибитора является не постоянной, а переменной величиной. Этот факт необходимо учитывать при расчёте f с помощью интегрального метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФ № 20-13-00148.

Литература

1. Nahed El-Najjar; Hala Gali-Muhtasib; Raimo A. Ketola, Pia Vuorela, Arto Urtti & Heikki Vuorela. The chemical and biological activities of quinones: overview and implications in analytical detection // *Phytochemistry Reviews*. 2011. Vol. 10.
2. Roginsky V. // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 2003. Vol. 414. Pp. 261-270.

ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ L-ТРИПТОФАНА

*Моталов В.Б., Коробов М.А., Дунаев А.М., Кудин Л.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
v.motalov@gmail.com*

В работе представлены результаты исследования термодинамики сублимации L-триптофана методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Эксперименты выполнялись на серийном магнитном масс-спектрометре МИ1201 с ординарной фокусировкой, оснащеном камерой испарителя с эффузионной ячейкой Кнудсена. Материал ячейки – молибден; отношение площадей испарения и эффузии ~400. Исследованный препарат имел чистоту >98% (Sigma-Aldrich). Термическая стабильность аминокислоты контролировалась с помощью ИК-спектроскопии исходного соединения и остатка вещества в ячейке после эксперимента. В масс-спектре ионизации электронами, полученном при энергии ионизирующих электронов 40 эВ и токе эмиссии с катода 0,25 мА, зарегистрированы два основных пика с $m/z = 204$ ($C_{11}H_{12}N_2O_2^+$, M^+ – молекулярный ион) и с $m/z = 130$ ($C_9H_8N^+$, R^+ – ионизованная радикальная группа) с относительными ионными токами 18:100, измеренными при температуре 469 К. Содержание других фрагментных ионов в масс-спектре пренебрежимо мало; ионов с массами большими, чем у молекулярного иона, не обнаружено. Измерены кривые эффективности ионизации и получены энергии появления основных ионов: $7,7 \pm 0,5$ эВ (M^+) и $10,0 \pm 0,5$ эВ (R^+). Наклоны температурных зависимостей ионных токов, измеренные для двух ионов в интервале температур 395-493 К, оказались очень близки. По совокупности полученной информации сделан вывод, что насыщенный пар L-триптофана состоит исключительно из мономерных молекул. Энтальпия сублимации объекта исследования определена на основании наклонов температурных зависимостей суммарных ионных токов, представленных в виде $\ln(IT) = f(1/T)$. Выполнено шесть серий измерений в отдельных загрузках со свежей порцией вещества. Величины энтальпии сублимации, полученные в различных загрузках, хорошо согласуются между собой. Усредненное значение составило 165 ± 3 кДж·моль⁻¹ при средней температуре эксперимента 442 К.

Научное исследование выполнено при поддержке гранта на выполнение инициативных научно-исследовательских проектов Ивановского государственного химико-технологического университета (№ 04-ISUCT/1-21).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ СЛОЕВ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Муратова Е.Н., Налимова С.С., Мошников В.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
SokolovaEkNik@yandex.ru*

Исследование свойств пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) представляет большой интерес из-за его уникальных свойств, таких как высокоупорядоченная пористая структура, наноразмерные поры и простой контроль структурных параметров во время анодирования алюминия [1,2]. Высокая механическая прочность, термическая и химическая стабильность позволяет использовать ПАОА для химического и биохимического разделения (фльтрации), а также для синтеза различных наноматериалов [3,4]. Свойства оксидных пленок (удельное сопротивление, диэлектрическая прочность, диэлектрическая проницаемость) зависят от природы электролита, его концентрации, температуры и плотности анодного тока [5]. Известно, что анодирование алюминия в кислых электролитах может происходить с разной скоростью, эффективностью и стабильностью, которые обычно зависят от природы электролита, его концентрации и плотности анодного тока.

Обычными электролитами для получения ПАОА являются растворы серной, щавелевой, уксусной, лимонной и других кислот [1,2]. Особая микроструктура пористого оксида алюминия обуславливает особые электрические свойства. На электрические характеристики пористых мембран большое влияние оказывает вода, адсорбированная на поверхности. Более ранние исследования [6] показали, что молекулы воды на поверхности пористых материалов образуют фрактальные агрегаты.

Поэтому целью данной работы является анализ морфологии, электрических свойств и характеристик ПАОА.

Структуры ПАОА формировали методом электрохимического анодирования в потенциостатическом режиме. Исходным материалом служили алюминиевая фольга различной толщины (от 2 до 100 мкм) или тонкий слой алюминия (толщиной до 1 мкм), нанесенный на требуемую кремниевую подложку.

Исследования методом атомно-силовой микроскопии проводили на зондовой нанолaborатории ИНТЕГРА-Терма (НТ-МДТ, Зеленоград) в полуконтактном режиме. Использовались зондовые датчики серии NSG 01 с кантилевером в виде прямоугольной балки с резонансной частотой 150 кГц. Полученные данные обрабатывались с помощью программного обеспечения Gwyddion.

Измерение частотных зависимостей модуля комплексного сопротивления и угла сдвига фаз между током и напряжением в емкостной

цепи проводилось в диапазоне частот от 1000 Гц до 500 кГц с помощью измерителя импеданса Z500P (Элинс, Черноголовка). Для обработки экспериментальных данных импеданса использовался метод комплексной плоскости, на котором импеданс представлялся в виде зависимостей действительной и мнимой составляющих комплексного сопротивления.

В результате обработки АСМ-изображений в программе Gwiddion были рассчитаны значения фрактальной размерности D пленки ПАОА. При использовании метода подсчета кубов $D = 2,361$, метода триангуляции – 2,411, метода спектра мощности – 2,317.

Исследование электрических параметров слоев и мембран пористого оксида алюминия показало, что при одинаковом диаметре узких пор значения ϵ для тонких слоев значительно ниже, чем для мембран. Это может быть связано с тем, что с увеличением толщины слоя (продолжительности процесса роста оксида) количество ионных примесей в оксидном слое также увеличивается и, как следствие, увеличивается поляризуемость.

Проанализирована диаграмма Найквиста углеродсодержащей мембраны ПАОА и предложена модель, объясняющая электрические характеристики исследуемых материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта президента Российской Федерации МК-2268.2020.8: соглашение № 075-15-2020-520 от 13.04.2020.

Литература

1. Eftenhary A. Nanostructured materials in electrochemistry. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA. Weinheim. 2008. 436 p.
2. Муратова Е.Н. Дис. ... канд. техн. наук / СПб.: СПбГЭТУ. 2014.
3. Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике / под ред. В.А. Мошникова, О.А. Александровой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ. 2017. 266 с.
4. Nalimova S.S. et al. // Book Chapterin «Synthesis, Characterization and Modelling of Nano-Sized Structures» NY: Nova Science Publishers. 2016.
5. Vrublevsky I.A., et al. // 2020 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech), St. Petersburg, Russia. 2020. Pp. 219-221.
6. Vlasyuk D. P., et al. // Glass Physics and Chemistry. 2015. Vol. 41 (5). Pp. 551–556.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РАЗМЕРНОГО НЕСООТВЕТСТВИЯ АТОМОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ/НЕСТАБИЛЬНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Мясниченко В.С.¹, Ершов П.М.¹, Богданов С.С.¹, Савина К.Г.¹,
Матренин П.В.², Сдобняков Н.Ю.¹, Колосов А.Ю.¹

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия

nsdobnyakov@mail.ru, viplabs@yandex.ru

Размерное несоответствие компонентов в биметаллических наночастицах является важным параметром, оказывающим влияние на закономерности структурных превращений [1, 2]. Например, для наночастиц типа «ядро – оболочка» размерное несоответствие может быть причиной деформации границы раздела, при этом межфазная деформация может увеличивать каталитическую активность биметаллических наночастиц указанного типа [3, 4]. Кроме того, размерное несоответствие [5] может существенным образом изменять характер сегрегационных явлений и позволяет проявлять структурное упорядочение, нехарактерное для массивной фазы.

Моделирование проводилось методом молекулярной динамики (МД). Был рассмотрен биметаллический наносплав $Au - Co$ стехиометрических составов A_3B , AB , AB_3 с общим числом атомов 200 (см. рисунок 1). Шаг по времени в МД эксперименте составлял 1 фс. Компьютерный эксперимент заключался в охлаждении начальной конфигурации от 1000 К до 100 К со скоростью изменения температуры $10^{13} \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$.

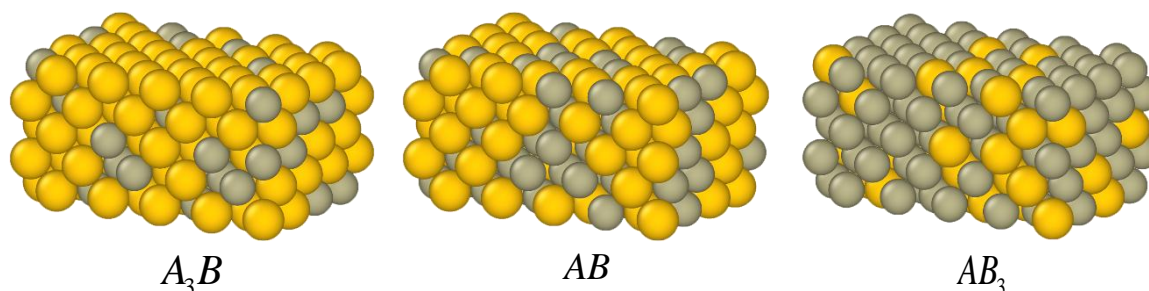


Рисунок 1. Внешний вид наночастиц $Au - Co$ разных стехиометрических составов.
Желтый цвет атомов – золото, серый – атомов кобальта

Приведенная на рисунке 2 зависимость удельной потенциальной энергии биметаллической частицы $Au - Co$ различного состава от коэффициента размерного несоответствия ξ носит сложный характер. Видно, что минимум удельной потенциальной энергии зависит от состава наночастицы. При увеличении доли атомов Au минимум потенциальной энергии смещается в сторону более низких значений коэффициента размерного несоответствия. Были использованы следующие значения ξ :

1,03; 1,09; 1,15; 1,21. Рассчитанные значения усреднялись по пяти конечным конфигурациям в каждой серии при 100 К. Одна серия соответствует одной точке на графике.

Биметаллические наночастицы Au_3Co показывают разнообразие внутренней структуры, они наиболее стабильны при значении размерного несоответствия $\xi = 1,09$. Наночастицы $Au-Co$ эквиатомного состава наиболее стабильны при значении размерного несоответствия $\xi = 1,15$ и обладают несколькими ядрами ИК симметрии. При уменьшении доли атомов Au до 25% биметаллические наночастицы имеют простую икосаэдрическую форму. Минимальное значение удельной потенциальной энергии, на рассмотренном интервале коэффициента размерного несоответствия ξ , в этом случае соответствует значению $\xi = 1,21$.

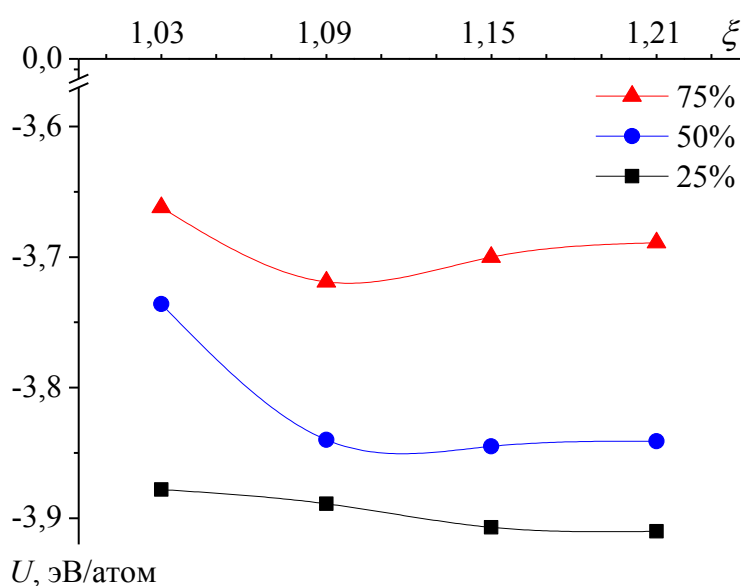


Рисунок 2. Зависимость удельной потенциальной энергии биметаллических частиц $Au-Co$ различного состава от коэффициента размерного несоответствия ξ при нулевом внешнем давлении. На графиках указана доля атомов Au

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и РФФИ (проекты № 20-37-70007, № 20-33-90192).

Литература

1. Li G.G., Blom D.A., Pandey S., et al. // Particle & Particle Systems Characterization. 2017. Vol. 35 (5). Art. № 1700361. 7 p.
2. Мясниченко В.С., Ершов П.М., Богданов С.С., Савина К.Г., Матренин П.В., Сдобняков Н.Ю. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. Вып. 12. С. 274-283.
3. Huang J., Vongehr S., Tang S., Lu H., Meng X. // The Journal of Physical Chemistry C. 2010. Vol. 114 (35). Pp. 15005-15010.
4. Guo S., Zhang S., Sun S. // Angewandte Chemie International Edition. 2013. Vol. 52 (33). Pp. 8526-8544.
5. Ferrando R., Fortunelli A., Rossi G. // Physical Review B. 2005. Vol. 72 (8). Pp. 085449-1-085449-9.

О ВЛИЯНИИ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ЯДРЕ НАНОЧАСТИЦЫ Ti-Al-V

*Мясниченко В.С., Ершов П.М., Сдобняков Н.Ю.,
Богданов С.С., Вересов С.А., Базулев А.Н.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru*

Среди титановых сплавов Ti6Al4V наиболее широко находит применение в промышленности, поскольку наличие бета-фазы в альфа-матрице увеличивает прочность. Этот сплав обладает отличной комбинацией прочности, коррозионной стойкости. Микро- и наноструктуру этого сплава можно легко модифицировать путем соответствующей термообработки. Следует отметить, что многоуровневая структура титановых сплавов является наиболее важным фактором, влияющим на пластичность, и, таким образом, важно разрабатывать способы ее контроля. Например, в [1] апробирована методика получения бимодальных порошков Ti6Al4V с улучшенными механическими свойствами. Нами в [2-4] исследовались структурные превращения в бинарных и тернарных наночастицах на основе титана.

В данной работе мы также рассматриваем почти сферические тройные наночастицы одного размера с общим количеством 2869 атомов (включая 172 атома Al и 115 атомов V). Аналитическое выражение потенциала сильной связи имеет вид:

$$U = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A \exp \left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) - \left[\sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \right\},$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j в кластере, r_0 расстояние между ближайшими соседями (для ГЦК металлов $r_0 = a / \sqrt{2}$, a – параметр решетки), A, ζ, p, q – свободные параметры взяты из [5, 6]. Перекрестные параметры были рассчитаны с использованием правила Лоренца-Бертло.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось в условиях вакуума в большой кубической камере с фиксированными граничными условиями с использованием ансамбля постоянного объема. Уравнения движения были интегрированы во времени с использованием алгоритма скоростей Верле (velocity Verlet algorithm) с шагом по времени 0,6 пс. Были использованы следующие скорости охлаждения 0,1 К/пс, 0,4 К/пс. Для идентификации простых фаз: ГЦК, ГПУ, ОЦК и ИК (ядро икосаэдра) мы использовали метод сопоставления полиэдральных шаблонов (polyhedral template matching – PTM) [7]. Отметим, что более высокие скорости охлаждения ограничивают процессы кристаллизации и диффузии в наносплавах титана [4].

На рисунке 1 представлены результаты распознавания структур до и после процесса кристаллизации при различных скоростях охлаждения.

Установлено, что есть две фазы, отсутствующие в обоих конечных наночастицах (при дальнейшем охлаждении до нуля К), но значимые на начальных этапах процесса кристаллизации: ядра икосаэдров, которые могут являться областями повышенной плотности и ОЦК области, формирующиеся на границах зёрен наночастицы.

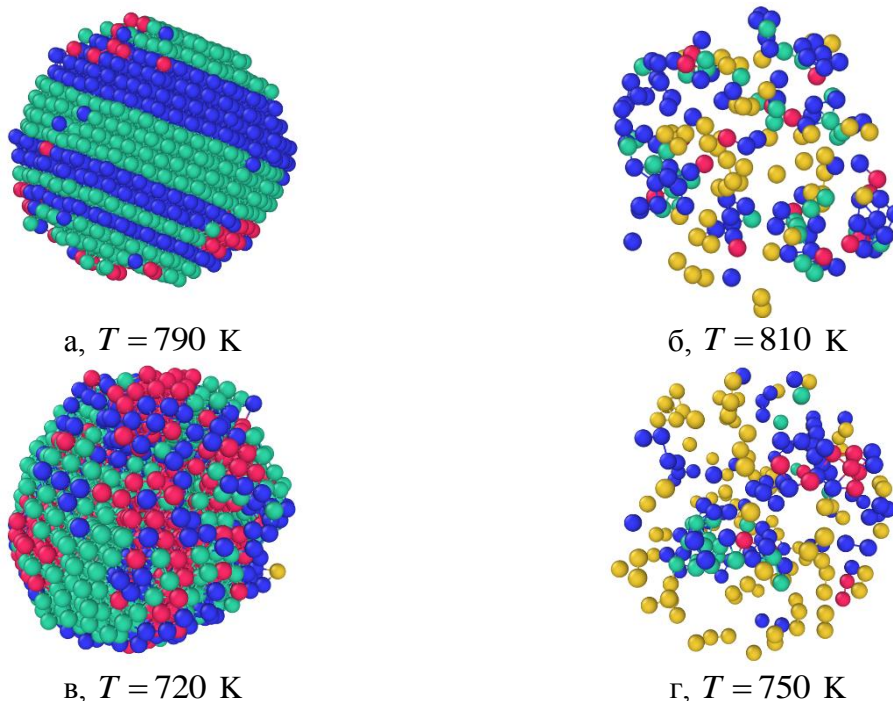


Рисунок 1. Распознанные структуры ядра тернарной наночастицы Ti_6Al_4V (зеленые – ГЦК, синий – ГПУ, красный – ОЦК, желтый – ИК): а, б – 0,1 К/пс; в, г – 0,4 К/пс

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и РФФИ (проекты № 20-37-70007, № 20-33-90192).

Литература

1. Glazkova E., Rodkevich N., Toropkov N., Pervikov A., Lerner M. // AIP Conference Proceedings. 2020. Vol. 2310. Art. № 020109.
2. Мясниченко В.С., Ершов П.М., Соколов Д.Н., Колосов А.Ю., Давыденкова Е.М., Сдобняков Н.Ю. // ФПСМ. 2020. Т. 17. № 3. С. 355-362.
3. Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Ershov P.M., Sokolov D.N., Kolosov A.Yu., Davydenkova E.M. // Journal of Nano Research. 2020. Vol. 61. Pp. 32-41.
4. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., Cheng-Hung San, Yu-Tsung Chiu, Ershov P.M., Ivanov V.A., Komarov P.V. // Materials Chemistry and Physics. 2019. Vol. 238. Art. № 121895.
5. Cleri F., Rosato V. // Physical Review B. 1993. Vol. 48 (1). Pp. 22-33.
6. Karolewski M.A. // Radiation Effects and Defects in Solids. 2001. Vol. 153 (3). Pp. 239-255.
7. Larsen P.M., Schmidt S., Schiøtz J. // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 24 (5). Pp. 055007-1-055007-18.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ АДСОРБЦИОННЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ, РАБОТОСПОСОБНЫХ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

*Налимова С.С., Максимов А.И., Мошников В.А.,
Бобков А.А., Мазинг Д.С., Рябко А.А.*

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
sskarpova@list.ru*

В настоящее время актуальными являются вопросы мониторинга состояния окружающей среды, для решения которых необходима разработка современных газовых сенсоров, которые соответствуют требованиям по высокой чувствительности, селективному определению газов в атмосфере. Важной особенностью современных сенсоров является возможность работы при комнатной температуре, обеспечивающая их низкое энергопотребление и совместимость с портативными устройствами [1].

Целью данной работы является разработка методик синтеза газочувствительных наноструктур на основе оксида цинка и стannата цинка, работоспособных при комнатной температуре.

Газочувствительные слои на основе наностержней оксида цинка получены гидротермальным методом. В качестве зародышевых слоев использовали наночастицы, нанесенные методом центрифугирования спиртовых и водных растворов, а также полученные методом спрей-пиролиза. Для сенсбилизации газочувствительных слоев был использован водный раствор коллоидных нанокристаллов $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, в который погружали слой из наностержней ZnO на 4 часа.

Разработаны методики синтеза легированных йодом и бромом образцов наностержней оксида цинка. С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что легирование приводит к увеличению степени гидроксирования поверхности, что может быть перспективно для управления влияния влажности на характеристики сенсоров [2, 3].

Разработаны методики синтеза слоев стannата цинка с помощью реакций ионного обмена и гидротермального метода. Показано влияние различных прекурсоров и температуры отжига на микроструктуру, химический и фазовый состав и распределение адсорбционных центров на поверхности полученных слоев [4, 5].

Проведено исследование изменения сопротивления полученных наноструктур при воздействии паров изопропилового спирта при комнатной температуре, чувствительность рассчитывали по формуле: $S = [(R_{air} - R_{gas}) / R_{gas}] \cdot 100\%$, где R_{air} – сопротивление образца в атмосфере воздуха, R_{gas} – сопротивление образца в присутствии детектируемого газа.

Обнаружено, что модификация сенсорных слоев нанокристаллами $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ приводит к увеличению чувствительности к парам изопропилового спирта при комнатной температуре и освещении белым светодиодом с 11% до 86% [6]. Газочувствительность образцов станната цинка, полученных по технологии гидротермального синтеза, к парам изопропилового спирта (1500 ppm) при комнатной температуре и под воздействием УФ-излучения, составила 34%. Ультрафиолетовое излучение в данном случае является дополнительным активатором реакции молекул газа с сенсорным слоем.

Разработанные технологические методики создания газочувствительных слоев на основе сенсibilизированных оксидных наноструктур имеют перспективы практического применения для создания сенсоров работоспособных при комнатной температуре. Их главными преимуществами являются фотоактивация дешевым и экологичным видимым светом, использование нетоксичных полупроводниковых наночастиц халькопиритов, а также низкая потребляемая мощность, обусловленная отсутствием в конструкции нагревательного элемента.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-79-20239.

Литература

1. Wang J., et al. // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 381. P. 120919.
2. Nalimova S.S., et al. // Proceedings of 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). 2020. Pp. 991-993.
3. Nalimova S.S., et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1658. P. 012034.
4. Nalimova S.S., et al. // Proceedings of 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). 2020. Pp. 991-993.
5. Nalimova S.S., et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1658. P. 012034.
6. Nalimova S.S., et al. // Proceedings of 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EEExPolytech). 2019. Pp. 223-225.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ/НЕСТАБИЛЬНОСТИ НАНОСТРУКТУР ЯДРО-ОБОЛОЧКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА БРЭГГА-ВИЛЬЯМСА

Небывалова К.К., Самсонов В.М.

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия
samsonoff@inbox.ru*

Среди бинарных наносплавов особое место занимают наноструктуры ядро-оболочка $A@B$ и $B@A$, где первый символ отвечает ядру частицы, а второй (после @) – ее оболочке. Например, наноструктуры $Co@Au$ имеют перспективы применения в медицине как в терапевтических, так и в диагностических целях, и оболочка из атомов Au должна защищать организм от токсичного действия магнитного компонента – Co. Однако, наночастицы, в том числе наноструктуры ядро-оболочка могут быть нестабильными. В работе [1] с использованием молекулярно-динамического (МД) моделирования было показано, что более высокую стабильность проявляют наноструктуры $Co@Au$, и это согласуется с экспериментальными данными [2]. Однако, в экспериментах [2] полное разрушение наноструктуры $Au@Co$ происходило характерное время порядка 1 часа. Столь длительные процессы не могут быть воспроизведены в МД экспериментах. Соответственно, целесообразна разработка теоретических подходов к проблеме прогнозирования стабильности/нестабильности наноструктур $A@B$ и $B@A$.

В данной работе впервые разработан и осуществлен подход к решению рассматриваемой проблемы основывающийся на методе Брэгга-Вильямса. Обычно этот метод рассматривается применительно к объемному эквиатомному ОЦК-сплаву типа Cu-Zn [3, 4]. При этом идеальной упорядоченности (параметр порядка $J = 1$) отвечает ситуации, когда атомы одного из компонентов, например Cu, находятся в центрах кубических ячеек, образованных атомами другого компонента. В данной работе проблема прогнозирования стабильности/нестабильности наноструктур ядро-оболочка рассмотрена на примере эквиатомных наносплавов $Ni@Cu$ и $Cu@Ni$, образованных атомами ГЦК-металлов. Применительно к поставленной задаче $J = 1$ будет отвечать наночастицам с полностью разделенными компонентами, а $J = 0$ – хаотическому распределению компонентов.

По сравнению с рассмотрением объемных сплавов применительно к наночастицам необходимо учитывать поверхностные $\sigma_i 4\pi r_0^2$ и межфазный $\sigma_{AB} 4\pi r_c^2$ вклады в энергию Гельмгольца. Основной целью термодинамического рассмотрения являлось нахождение критической температуры T_c перехода порядок-беспорядок для каждого из двух альтернативных типов наноструктур ядро-оболочка. Температуры $T > T_c$ отвечают хаотическому равновесному распределению компонентов. Было

установлено, что критическая температура $T_c^{(\infty)}$ объемного эквипотомного сплава А-В выражается через мольную энтальпию смешения ΔH_{ex} :

$$T_c^{(\infty)} = \frac{\Delta H_{ex}}{R},$$

где R – универсальная газовая постоянная. В свою очередь,

$$T_c = T_c^{(\infty)} + \Delta T_c,$$

где

$$\Delta T_c = -\frac{8\pi}{kN} \left[(\sigma_A^{(0)} - \sigma_B^{(0)}) \bar{x}_B r^2 + \sigma_{AB}^{(0)} r_{CB}^2 \right]$$

– вклад в T_c наружной поверхности частицы и межфазной границы АВ. Здесь \bar{x}_A и \bar{x}_B – средние значения мольных долей, характеризующие состав частицы, $\sigma_A^{(0)}$ и $\sigma_B^{(0)}$ – поверхностные натяжения компонентов. Величина ΔH_{ex} находилась из уравнения типа уравнения Редлиха-Кистера, предложенного Дж. Каптаем [5]. Для эквипотомного сплава Cu-Ni, было найдено значение $T_c^\infty = 562$ К, согласующееся с максимальным значением критической температуры 628 К, отвечающей мольной фракции Ni, равной 0,673 [6]. Результаты расчетов T_c представлены в таблице.

Таблица. Критические температуры для наносплавов Ni@Cu и Cu@Ni

r , нм	T_c , К	
	Ni@Cu	Cu@Ni
2,0	262	0
3,0	362	0
4,0	412	0
5,0	442	0

Полученные результаты предсказывают стабильность наноструктур Ni@Cu и нестабильность наноструктур Cu@Ni.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0817-2020-0007.

Литература

1. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A. // Applied Nanoscience. 2019. Vol. 9 (1). P. 119.
2. Sato K., Matsushima Y., Konno T.J. // AIP Advances. 2017. Vol. 7. P. 065309.
3. Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир. 1971.
4. Жирифалько Л. Статическая физика твердого тела. М.: Мир. 1975.
5. Каптай G. // Calphad. 2004. Vol. 28. P. 115.
6. Massalski T.B. Ed. ASM International, Materials Park. 1990.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ PbSb_2Te_4

Немов С.А.^{1, 2, 3}, Андреева В.Д.¹

¹Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный электро-технический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

³Забайкальский государственный университет, Чита, Россия
nemov_s@mail.ru

Были исследованы 4 монокристалла PbSb_2Te_4 с достаточно большими геометрическими размерами $4 \times 4 \times 20$ мм.

Рентгенограммы снимались на дифрактометре Bruker D8 Advance, в монохроматизированном $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении, ширина пучка 15 мм, щели с расходимостью 1 град, что обеспечивало широкий охват поверхности.

Все исследованные кристаллы имели ромбоэдрическую симметрию с ярко выраженной преимущественной ориентировкой вдоль тригональной оси [003]. Однако, четко разделяются две близкие по параметрам структуры (R3m и R32), причем доминирует фаза со структурой R3m. Количественное соотношение фаз определено методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Похожие результаты сообщает и [1].

Наши данные представлены на рисунке 1, из которого видно, что второй фазы со структурой R32 достаточно мало – $x \sim 0,2-0,3$.

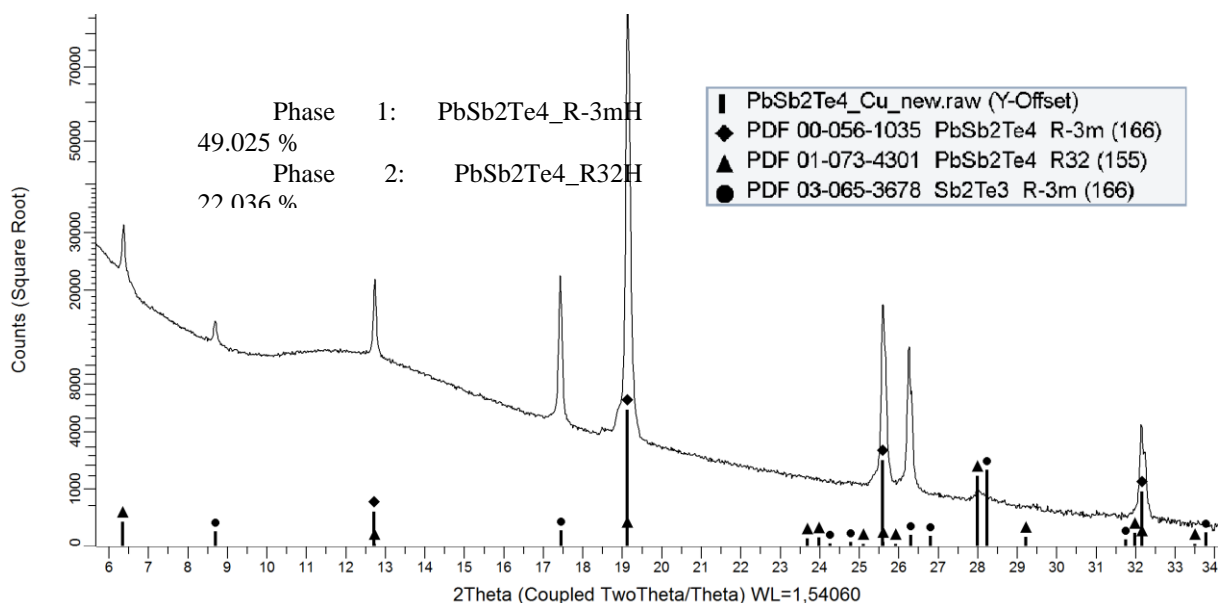


Рисунок 1

Кинетические коэффициенты – удельная электропроводность, тензоры коэффициентов Холла, термоэдс и поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена имеют значительную анизотропию с четко выраженным

различием свойств в плоскости скола и в перпендикулярном направлении, что свидетельствует о хорошем качестве кристаллов [2]. Однако, эти коэффициенты относительно мало чувствительны к особенностям кристаллической структуры [3].

Более чувствительны к кристаллической структуре оптические свойства. В [4] измерен в широком диапазоне частот от 50 до 50000 см^{-1} спектр отражения $R(\nu)$. Его в основном удалось описать комплексной диэлектрической функцией $\epsilon(\nu)$ в рамках модели Друде-Лоренца.

Однако полного согласия достичь не удалось. Второй отчетливо наблюдаемый минимум в области частот, больших плазменной частоты ($\nu > \nu_{pl}$), не описывается этой моделью. Попытка введения второго электронного осциллятора в диэлектрическую функцию $\epsilon(\nu)$ не позволила согласовать расчеты с экспериментальной зависимостью $R(\nu)$.

Учитывая наличие значительного количества второй фазы со структурной симметрией R32, позволяет предположить, что появление второго минимума отражения (менее четко выраженного) обусловлено второй кристаллической фазой.

Литература

1. Немов С.А., Благих Н.М., Шелимова Л.Е. Особенности энергетического спектра и механизмов рассеяния дырок в PbSb_2Te_4 // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 1. С. 18-23.
2. Немов С.А., Благих Н.М., Андреева В.Д. Описание явлений переноса в PbSb_2Te_4 в двухзонной модели при учете межзонного рассеяния // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. 2013. № 11 (154). С. 181-189.
3. Немов С.А., Улашкевич Ю.В., Поволоцкий А.В., Хламов И.И. // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 10. С. 1343-1347.
4. Немов С.А., Улашкевич Ю.В., Андреева В.Д., Ломова Л.С. Кинетические коэффициенты и оптические свойства PbSb_2Te_4 . // Химическая термодинамика и кинетика. Сб. материалов Десятой Международной научной конференции. Великий Новгород. 2020. С. 166-167.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПЕРВИЧНОГО АКТА ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ N-МЕТИЛ-N'-МЕТОКСИДИАЗЕН-N-ОКСИДА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Николаева Е.В., Храпковский Г.М., Шамов А.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия
nikol_ek@mail.ru

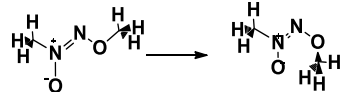
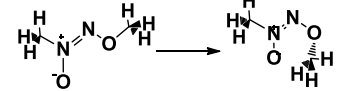
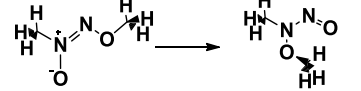
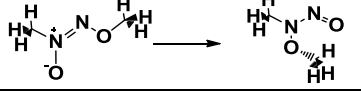
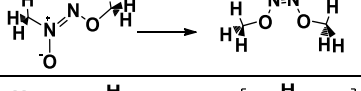
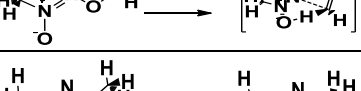
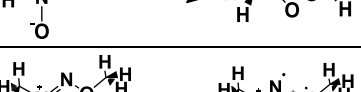
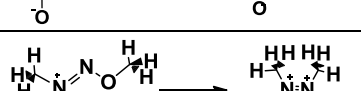
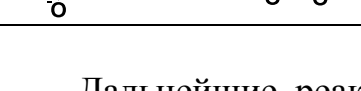
Алкокси-NNO-азоксисоединений (АЗС) имеют тот же элементный состав, что и вторичные нитраминаы. Последние, как известно, широко применяются как взрывчатые вещества и компоненты твердых ракетных топлив. Несколько уступая нитраминам по плотности, АЗС, как правило, превосходят их по энтальпии образования, термической стабильности и химической устойчивости [1]. Кроме того, замещенные АЗС, такие, как купферрон ($[\text{Ph-N}^+(\text{-O}^-)=\text{N-O-}]\text{NH}^{4+}$), представляют интерес в качестве лекарственных препаратов, в том числе, и биорегуляторов давления. Именно поэтому, начиная с 80-х годов прошлого столетия, когда были синтезированы первые члены гомологических рядов моно- и бис-алкокси-NNN-азоксисоединений, изучению этих соединений уделяется пристальное внимание. Настоящее сообщение посвящено подробному исследованию механизма первичного акта (таблица 1) газофазного мономолекулярного термического разложения простейшего представителя класса АЗС – N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида (**1**), являющегося изомером диметилнитрамина – $(\text{CH}_3)_2\text{N-NO}_2$, различными квантово-химическими методами.

Как показывает таблица 1 наиболее энергетически выгодными механизмами первичного акта термодеструкции соединения **1** являются реакции его изомеризации в результате поворота группы OCH_3 вокруг связи NO (**1**→**2**) и (**1**→**2'**), отличающиеся друг от друга только направлением поворота. Энтальпия активации для этих процессов очень мала, что говорит практически о свободном вращении указанной выше группы, поэтому здесь важную роль будут играть реакции дальнейшего развития процесса.

Вторыми по величине барьеров активации (таблица 1) являются реакции переноса группы CH_3 в соединении **1** между двумя атомами азота (**1**→**3**) и (**1**→**3'**), отличающиеся друг от друга расположением в переходном состоянии метильной группы относительно плоскости молекулы. Энтальпии активации этих реакций значительно ниже барьеров других альтернативных процессов (за исключением процессов **1**→**2** и **1**→**2'**, а также радикального разрыва связи N-OCH_3 **1**→**7**). На рисунке 1 представлена схема всевозможных реакций изомеризации N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида. При детальном рассмотрении рисунка 1 видно, что перенос группы CH_3 между атомами кислорода в соединениях **2** и **2'** с

образованием продуктов **3** и **3'** значительно выгоднее, чем процессы образования последних непосредственно из соединения **1**. Другими словами, более энергетически выгодными механизмами первичных реакций термодеструкции соединения **1** является двустадийная схема изомеризации $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ или $1 \rightarrow 2' \rightarrow 3'$, по сравнению с одностадийными $1 \rightarrow 3$ или $1 \rightarrow 3'$.

Таблица 1. Энтальпии активации (кДж/моль) альтернативных механизмов первичного акта газофазного мономолекулярного термораспада N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида (**1**)

Процесс	Метод				
	PBE	B3LYP	wB97XD		
	L11	6-31G(2df,p)	6-31G(2df,p)	Def2TZVP	
	1 → 2	17.7	15.8	14.0	17.1
	1 → 2'	17.7	15.8	14.0	17.1
	1 → 3	203.4	224.7	237.0	245.2
	1 → 3'	203.4	224.7	237.0	245.2
	1 → 4	270.2	288.9	302.5	362.6
	1 → 5	231.2	282.6	309.8	369.1
	1 → 6	225.4	235.9	296.3	307.7
	1 → 7	236.8	221.4	238.2	227.5
	1 → 8	271.8	297.8	311.6	310.8

Дальнейшие реакции изомеризации соединения **3** имеют энтальпии активации (рисунок 1) значительно ниже, чем для процесса $2 \rightarrow 3$ или $2 \rightarrow 3'$. Исследование вторичных процессов термического разложения N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида, проведенное нами ранее методами функционала плотности PBE и B3LYP/6-31G(2df,p) [2], подтверждает наши выводы о механизме первичного акта.

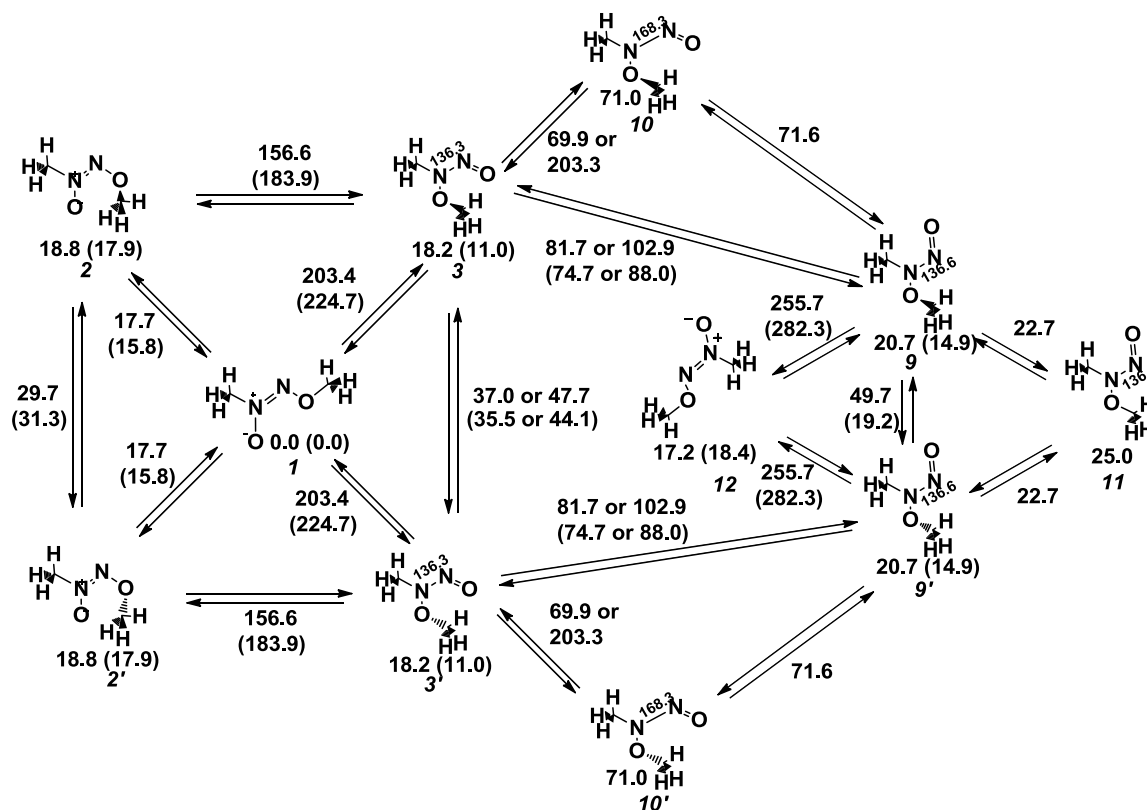


Рисунок 1. Схема изомеризации N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида (**1**) по данным метода функционала плотности РВЕ/L11 (в скобках – ВЗLYP/6-31G(2df,p)). Относительные энтальпии образования переходных состояний (над-под стрелками), реагентов и продуктов (под соединениями) реакций в кДж/моль. За ноль принята энтальпия образования соединения **1**. «Or» на схеме означает альтернативные пути, отличающиеся направлением поворота групп

Литература

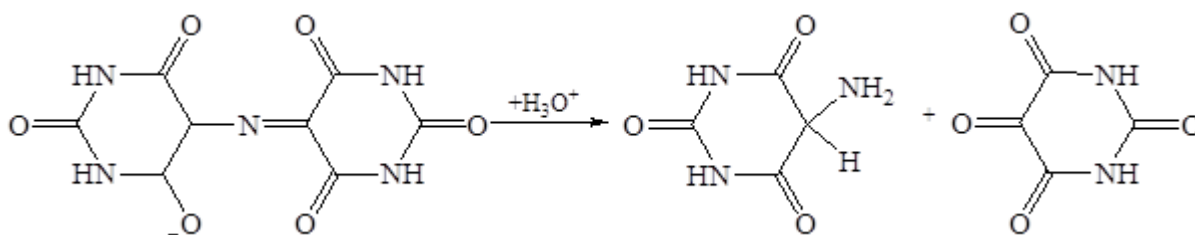
1. Лемперт Д.Б., Авдонин В.В., Нечипоренко Г.Н. // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 80. С. 1543.
2. А Шамов.Г., Магсумов Т.И., Николаева Е.В. // Химическая термодинамика и кинетика. Сб. материалов Десятой Международной научной конференции. Великий Новгород. 2020. С. 270.

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ МУРЕКСИДА В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НИТРАТА ГРАФИТА

Одарюк В.В., Ракиш Е.В., Савоськин М.В.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина
v.odaryuk@gmail.com

Мурексид (аммиачная соль 5,5'-нитрилодибарбитуровой кислоты) в кислой среде разлагается с образованием продуктов – аллоксана и урамила:



Реакция сопровождается изменением окраски реакционной системы от красно-фиолетовой до бесцветной, а скорость реакции прямо зависит от концентрации $[H]^+$. Кинетические закономерности реакции разложения мурексида и хорошо изучены [1], что позволяет использовать данную реакцию как инструмент для непрямо́й оценки концентрации протонов в реакционной системе [2].

В работе исследован процесс разложения мурексида в присутствии соединений интеркалирования графита акцепторного типа. Тройное соединение соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) получали путем обработки природного чешуйчатого графита марки ГТ-1 (Завалье, Украина) концентрированной азотной кислотой с последующей модификацией образующегося нитрата графита органическими соинтеркалантами – этил- и бутилацетатом в соответствии с методикой, приведенной в работе [3]. Структура полученного ССНГ исследована методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Типичное СЭМ-изображение частиц приведено на рисунке 1, а.

При добавлении свежеприготовленного ССНГ к водному раствору мурексида наблюдается разложение последнего, обусловленное высвобождением в раствор протонов вследствие десорбции азотной кислоты с поверхности частиц ССНГ и ее деинтеркалирования из межслоевого пространства в результате протекания реакций сольватного обмена. Установлено, что между начальной скоростью реакции и количеством введенного ССНГ наблюдается прямая зависимость.

Хранение образцов ССНГ на воздухе при комнатной температуре ведет к структурной реорганизации соинтеркалатов и изменению их

реакционной способности. Обнаружено снижение скорости реакции разложения мурексида в присутствии таких образцов ССНГ уже после 5 суток после синтеза, а через 120 суток после синтеза ССНГ уже не обладает способностью разлагать мурексид при добавлении в реакционную систему в аналогичных условиях (рисунок 1, б). Данный факт согласуется с результатами РФА образцов ССНГ после 20 и 120 суток хранения. Установлено, что при хранении происходит структурная реорганизация соинтеркалатов – переход соединения IV-й стадии интеркалирования из α -формы в более компактную β -форму (по аналогии с нитратом графита), характеризующуюся меньшими значениями периода идентичности и высоты заполненного интеркалантами слоя.

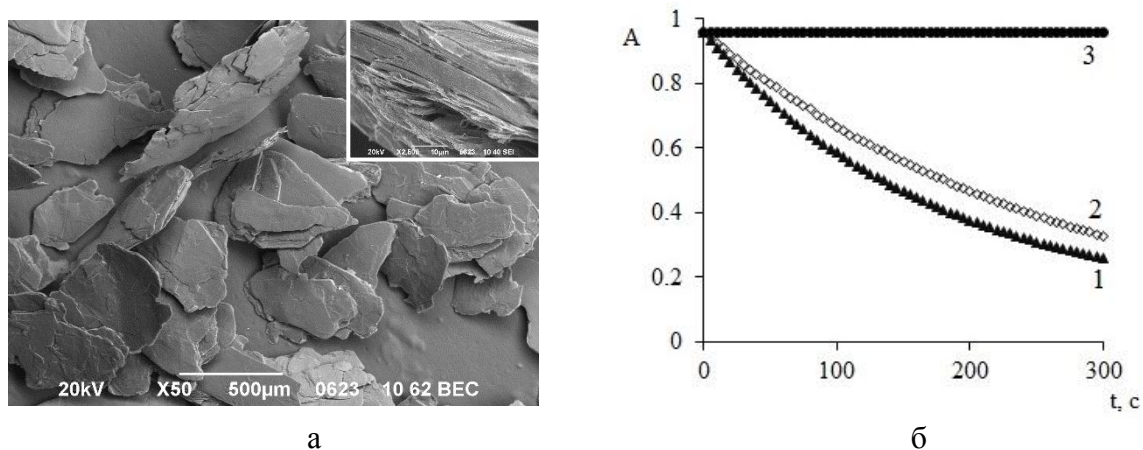


Рисунок 1. а – Типичное СЭМ-изображение частиц ССНГ с этил- и бутилацетатом и б – кинетические кривые разложения мурексида в присутствии ССНГ ($C_{\text{ССНГ}} = 5 \text{ мг/мл}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 – свежеприготовленный образец, 2 – 5 суток хранения, 3 – 120 суток хранения)

Таким образом, реакция разложения мурексида в присутствии ССНГ может быть использована как инструмент для непрямой оценки реакционной способности ССНГ в реакциях сольватного обмена, стабильности соинтеркалатов при хранении на воздухе, а также в водной и водно-органической средах.

Литература

1. Knoche W., Rees N.H. The kinetics and mechanism of the decomposition of murexide in acid solution // J. Chem. Educ. 1984. Vol. 61. Pp. 724-726.
2. Barrabass S., Stickdorn K., Knoche W. Rate of decomposition of murexide in mixed solvents: an indicator for proton activity // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. Vol. 91. Pp. 637-641.
3. Davydova A.A., Raksha E.V., Glazunova V.A. et. al. Synthesis and properties of graphite nitrate cointercalation compounds with carboxylic acid esters // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. Pp. 324-331.

РАЗРЕЗЫ Т-Х-У ДИАГРАММ С МЕТАТЕКТИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

Парфенова М.Д.¹, Никишина А.Н.², Луцык В.И.^{1,2}

¹Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия

²Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова,

Улан-Удэ, Россия

vluts@ipms.bscnet.ru

Для оптимизации термодинамических расчетов создают специализированные базы данных с ограниченным числом химических соединений, их параметров и моделей взаимодействия. В работе [1] рассмотрены результаты модернизации базы данных по термодинамическим свойствам NUCLEA, предназначенной для моделирования аварийных ситуаций на атомных электростанциях, в частности, для моделирования кориума. При помощи NUCLEA получены [2] границы двух-, трех-, четырех- и пятифазных областей, состоящих из 9 фаз, на квазибинарном разрезе «кориум-бетон», где кориум представлен пятикомпонентной оксидной системой $(\text{SiO}_2)_a(\text{CaO})_b(\text{Al}_2\text{O}_3)_c/(\text{UO}_2)_x(\text{ZrO}_2)_y$, а также показана динамика материальных балансов для 21 фазы в системах $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe-Cr-Ni-бетон}$, $\text{UO}_2\text{-Zr-Fe-Cr-Ni-бетон}$, $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO-бетон}$ при подъеме температуры.

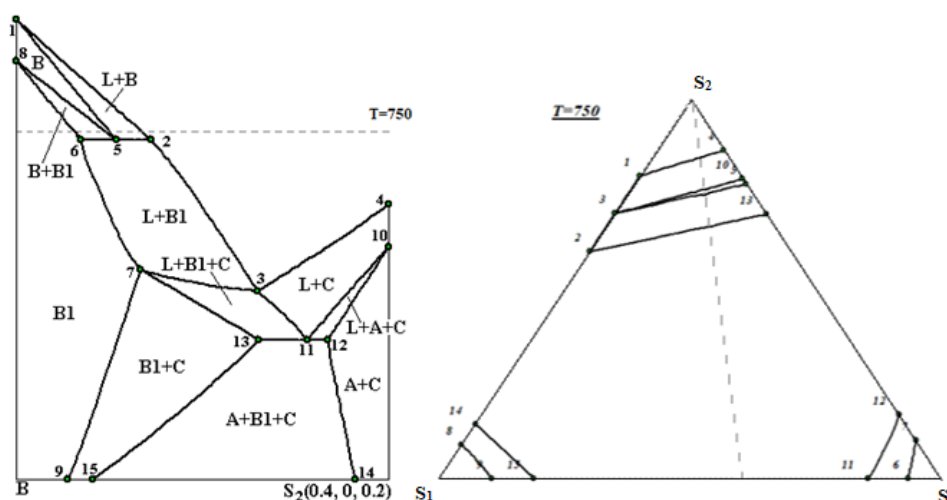


Рисунок 1. Разрезы Т-х-у диаграммы с полиморфными фазами В и В1

Тем не менее, даже NUCLEA не лишена недостатков. Многие фазы с твердофазной растворимостью она представляет как стехиометрические, а также дает очень грубое представление о метатектических реакциях, связанных с полиморфными превращениями.

Анализ современного состояния исследований Т-х-у диаграммы тройных систем и Т-х-у-з диаграммы четверных систем, построенных по экспериментальным данным и по термодинамическим расчетам, приводит к выводу, что они нуждаются в дополнительной проверке 3D

(рисунок 1, 2) и 4D компьютерными моделями. Такая проверка либо подтверждает эти результаты (валидация), либо корректирует их (верификация).

Встречаются и более впечатляющие (чем с случае с NUCLEA) отклонения термодинамических расчетов от «языка фазовых диаграмм» (выражение Ф. Райнза). Речь идет об оценке корректности разрезов для ФД Ag-Cu-Ni [3]. На них показана трехфазная область Ag+Cu+Ni (рисунок 2, а) (которой не может быть, поскольку в системе нет неинвариантного эвтектического превращения $L \rightarrow Ag+Cu+Ni$). Правильный вид этого разреза дан на рисунке 2, б [4]. Можно также отметить, что при сравнении состава, располагающегося на пересекающихся изоплетах с 20% Cu и 20% Ni, расхождение в температуре пересечения купола расслаивания необычно большое (170-180°) [3].

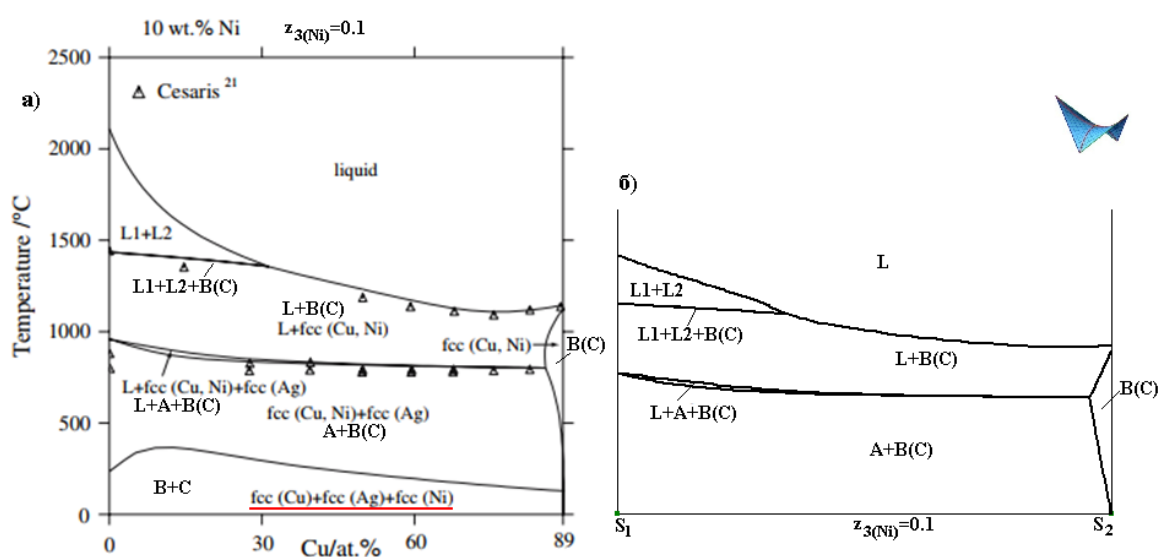


Рисунок 2. Политермический разрез $z_3(\text{Ni})=0.1$ [3] (а) и Т-х диаграмма [4] изоплеты $S_1(0.9, 0, 0.1)-S_2(0, 0.9, 0.1)$ 3D модели [4] диаграммы Ag-Cu-Ni (A-B-C) (б)

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН, проект № 0270-2021-0002.

Литература

1. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S. et al. Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA // Progress in Nuclear Energy. 2010. Vol. 52. Pp. 84-962.
2. Kitagaki T., Yano K., Ogino H., Washiya T. Thermodynamic Evaluation of the Solidification Phase of Molten Core-Concrete under Estimated Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident Conditions // J. Nuclear Materials. 2017. Vol. 486. Pp. 206-215.
3. Liu X.J., Gao F., Wang C.P., Ishida K. Thermodynamic Assessments of the Ag-Ni Binary and Ag-Cu-Ni Ternary Systems // J. Electron. Materials. 2008. Vol. 37 (2). Pp. 210-217.
3. Парфенова М.Д., Воробьева В.П., Луцык В.И. 3D компьютерная модель Т-х-у диаграммы Ag-Cu-Ni. Верификация разрезов в Атласе фазовых диаграмм для бессвинцовых припоев // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2021. Т. 57. № 1. С. 15-24.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИМПУЛЬСЫ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА-РЕЛАКСОРА SBN

Педько Б.Б., Бурцев А.В.

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

Pedko,BB@tversu.ru

В работе исследуются обнаруженные импульсы переключения спонтанной поляризации кристалла сегнетоэлектрика-релаксора SBN при температуре превышающей температуру максимума диэлектрической проницаемости. Данный эффект является новым и может означать, что в области парафазы в сегнетоэлектрике-релаксоре возможно не только существование областей сегнетоэлектрической фазы, но и процессов переключения поляризации.

Основным фундаментальным свойством сегнетоэлектрических кристаллов является способность к реориентации спонтанной поляризации. Как правило, это явление сопровождается скачкообразными процессами электрического переключения локальных областей кристалла – эффектом Баркгаузена. Наличие эффекта Баркгаузена указывает на присутствие в кристалле областей со спонтанной поляризацией и процессов переключения. Параметры скачков Баркгаузена позволяют определить механизмы переключения сегнетоэлектрических кристаллов. Вышесказанное делает актуальным исследование процессов переключения в кристаллах с особенностями поведения сегнетоэлектрических свойств, например в сегнетоэлектриках-релаксорах с размытым переходом, методом эффекта Баркгаузена. К таким кристаллам относится ниобат бария стронция (SBN) – сегнетоэлектрик с размытым фазовым переходом.

Объектами исследования являлись прошедшие поляризацию образцы из кристаллов ниобата бария стронция – $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN): SBN:0.61, SBN:0.61-Ce, SBN:0.61-Cr, SBN:0.61-(Ce+Cr), SBN:0.61-Eu, SBN:0.61-Rh. Было проведено исследование основных закономерностей протекания термоиндуцированных импульсов переключения на полярных и неполярных срезах конгруэнтного кристалла SBN чистого и с примесями, изучены основные характеристики термоиндуцированных импульсов.

Установлено, что максимумы зависимости интенсивности протекания термоиндуцированных импульсов переключения от температуры в кристаллах SBN чистом и с примесями приходятся на три области: 1 – до фазового перехода (области максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости), 2 – область температуры, близкой к температуре фазового перехода, 3 – область протекания скачкообразных процессов после фазового перехода. Главным результатом является обнаружение скачкообразных импульсов переключения во всех исследованных кристаллах в температурной области выше температуры фазового перехода, что является нехарактерным для сегнетоэлектрических кристаллов. Наличие электрических импульсов в третьей температурной

области может быть объяснено релаксорными свойствами SBN. Механизм, соответствующий области температур превышающих температуру фазового перехода неизвестен, но может быть определен по результатам анализа конкретных параметров наблюдаемых импульсов.

В ходе проведения исследований было выяснено, что все многообразие импульсов переключения во всех исследуемых кристаллах можно разделить на несколько видов: типичный импульс (рисунок 1), двугорбый импульс (рисунок 2) и двойной импульс (рисунок 3). При этом все они в той или иной степени характерны для всех кристаллов.

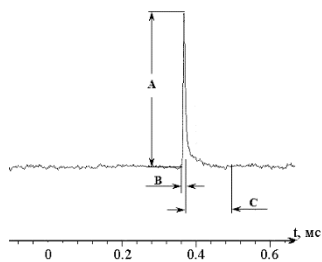


Рисунок 1. Типичный импульс переключения, деполяризованный SBN:Ce:Cr 500 ppm+500 ppm, полярный срез, $T \approx 80^\circ\text{C}$, A – амплитуда скачка; B – время скачка, C – время релаксации сигнала. Одно деление оси соответствует 0,04 мс

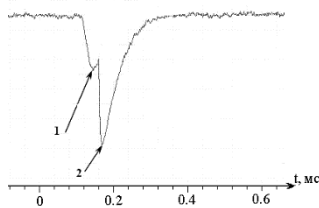


Рисунок 2. «Двугорбый» импульс, деполяризованный SBN:Ce 500ppm, полярный срез, $T \approx 82^\circ\text{C}$, 1 – первый экстремум, 2 – второй экстремум. Одно деление оси соответствует 0,04 мс

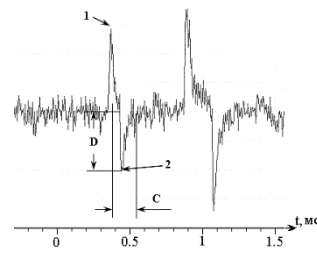


Рисунок 3. Двойной импульс, SBN:Ce 500ppm, полярный срез, отожженный и поляризованный, $T \approx 83^\circ\text{C}$, 1 – скачок переполаризации, 2 – релаксирующий заряд, D – глубина релаксации. Одно деление оси соответствует 0,1 мс

В высокотемпературной области наблюдаются преимущественно двойные импульсы. Эти импульсы переполаризации кристалла могут быть объяснены как процесс прорастания зародыша, либо «схлопывание» домена сегнетофазы (в парафазе) с последующей релаксацией экранирующего заряда. В соответствии с результатами [1] в кристаллах SBN существуют нанодоменные состояния. Авторы [1] указывают на возможность существования организованных в полярные микроразмерные области групп нанодоменов вплоть до температур, превышающих температуру фазового перехода на 30 К. Двойные импульсы выше температуры фазового перехода могут быть связаны с распадом упорядоченного сегнетоэлектрического состояния в этих микродоменах (10^{-5} м) и переходом в параэлектрическую фазу с разупорядоченной нанодоменной структурой.

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета в рамках государственного задания по научной деятельности (№ 0817-2020-0007).

Литература

1. Lehnen P., Kleemann W., Woike Th., Pankrath R. Ferroelectric nanodomains in the uniaxial relaxor system $\text{Sr}_{0.61-x}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}_x^{3+}$ // Physical review B. 2001. Vol. 64. P. 224109.

УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И КВАЗИКРИСТАЛЛЫ: ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ 3D МОДЕЛЕЙ

Пермяков Н.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
nvpermiakov@etu.ru*

Предметы и дисциплины, посвященные изучению наноматериалов, развиваются достаточно быстро, поэтому в настоящее время существует острая необходимость в наглядных примерах, иллюстрирующих особенности изучаемых наноструктур и способы их моделирования. Цель настоящей работы – создание демонстрационных материалов для материаловедческих курсов на основе расчетных и экспериментальных данных.

Используемый метод – разработка трехмерных моделей в программе OpenSCAD на основе подготовленных данных в среде LabView и последующее изготовление из ABS-пластика с использованием трехмерного принтера Prusa i3. Данная работа посвящена трем крупным разделам: создание макетов углеродных нанотрубок и фуллеренов; создание макетов поверхности на основе данных, полученным сканирующим зондовым микроскопом; создание конструктора для демонстрации заполнения объема для модели кристалла, в котором отсутствует трансляционная симметрия.

Была разработана программа в среде LabView для трансляции данных, полученных сканирующим зондовым микроскопом в файлы для трехмерной печати. Данные сканирующего зондового микроскопа экспортируются в формате символов ASCII в текстовый файл, с которым работает разработанная программа и создает итоговый файл модели в формате STL, при этом программа использует заданные пользователем масштабные коэффициенты для вывода на печать.

Была создана серия файлов трехмерных моделей в формате STL фуллеренов [1], которая в свою очередь основана на работе [2], где представлен подход к созданию файлов в программе OpenSCAD и [3], источнику с рассчитанными координатами атомов в различных фуллеренах. Сущность данного подхода в том, что в координатах атома располагается объект «сфера», а между двумя соседними атомами располагается объект «цилиндр». В соответствии синтаксису OpenSCAD используются модули atom и bond, которые и реализуют построение сферы и цилиндра.

Исходя из значения индексов хиральности углеродной нанотрубки, можно предсказать ее электрические свойства. Для расчета позиций атомов углерода было использовано приложение TubeASP с свободным доступом [4], которое генерирует файл, например с именем «nt-5-5-10.xyz» для углеродной нанотрубки с индексами хиральности (5,5) и десяти

единичных ячеек вдоль оси нанотрубки. Формат данных *.XYZ используется для записи химических формул, а именно расположения атомов в прямоугольной системе координат. В скачанном файле *.XYZ не содержится информация, о том какие атомы находятся ближе друг к другу.

Разработанная программа открывает содержимое файла «nt-5-5-1.xyz», и выделяет массив данных, относящийся к координатам атомов углерода, затем преобразует их так, чтобы сохранить файл «префикс_nt-5-5-1.scad», и затем в программе OpenSCAD экспортировать результат моделирования в формат STL. Расстояние между положениями атомов в изготовленной модели нанотрубки равно 7,1мм.

Существуют класс материалов – квазикристаллы, в котором отсутствует трансляционная симметрия. Для визуализации двумерного случая используется мозаика Пенроуза, а для трехмерного случая используются большее число элементарных ячеек. Для построения объемного квазикристалла взята за основу работа [5]. В данной работе представлены 4 базовые фигуры: ромбоэдр, ромбический додекаэдр, ромбический икосаэдр и ромбический триаконтаэдр с одинаковой длиной ребра. Также в данной работе представлены примеры заполнения объема

Задача нахождения координат вершин базовых фигур уже решена и можно найти файлы в формате *.WRL по адресу [6]. В настоящем докладе была разработана программа для того, чтобы из файла *.WRL брать данные о координатах вершин многогранника и данные о том какие из вершин образуют грань, затем на основании этих данных формируется часть текста, согласно синтаксису OpenSCAD, строится трехмерная модель и конвертируется в файл с расширением STL. Также внесены следующие изменения: в центре грани подготовлено место для вставки магнита (сфера диаметром 5мм). Таким образом можно собирать модель как конструктор, за счет скрепления магнитов, расположенных в центре грани двух многогранников. Однако при заполнении объема следует учитывать, что есть определенные правила прилегания граней.

Литература

1. More Buckyballs. URL: <https://www.thingiverse.com/thing:206896>
2. Buckyballs – Molecular Models. URL: <https://www.thingiverse.com/thing:12675>
3. Cartesian Coordinates of a number of fullerenes. URL: <http://www.ccl.net/cca/data/fullerenes/index.shtml>
4. Carbon nanotube generation applet. URL: <http://www.nanotube.msu.edu/tubeASP/>
5. Madison A.E. Substitution rules for icosahedral quasicrystals // RSC Advances. 2015. Vol. 5 (8). Pp. 5745-5753.
6. List of VRML Polyhedra Models. URL: <http://www.georgehart.com/virtual-polyhedra/alphabetic-list.html>

АНТИБАТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Петрик Г.Г.

*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
Объединённого института высоких температур РАН, Махачкала, Россия
galina_petrik@mail.ru*

Представлены новые результаты, относящиеся к проблемам моделирования многоатомных молекул и их взаимодействий. Дано объяснение антибатной зависимости параметров потенциалов, отмечаемое в литературе давно многими авторами. На предыдущей конференции обсуждались аналитико-расчетные возможности самой простой молекулярной модели – точечных центров, взаимодействие которых описывается центральными потенциалами $M_i(n-m)$. Новые возможности проявляются после введения в описание потенциальной кривой (ПК) точки P перегиба – третьей особой точки ПК, дополняющей две стандартные, фиксирующие нуль и минимум функции. При стандартном подходе ПК семейства $M_i(n-m)$ характеризуют координаты точки минимума M и индексы n, m , определяющие форму отдельных вкладов. При новом – две особые точки M и P – их 4 координаты и факторы формы (ФФ) – относительные параметры, которые определяются набором индексов n, m :

$$\Phi_R = \frac{r_p}{r_m} = \left(\frac{n+1}{m+1}\right)^{\frac{1}{n-m}}, \Phi_E = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = \left(\frac{m+1}{n+1}\right)^{\frac{m}{n-m}} \left(1 + \frac{m}{n+1}\right)$$

Ранее мы уже воспользовались возможностями более общего описания формы и провели на его основе анализ потенциалов $M_i(n-b)$, полученных для 9 глобулярных молекул по свойствам веществ (второй вириальный коэффициент и вязкость) [1]. В ходе нашей работы было выявлено несоответствие между «теорией и экспериментом» для одного из веществ (WF_6). Устранение его привело к необходимости введения нового общего понятия – ПК-«компаньоны» [2], ФФ которых связаны общим уравнением. ПК-компаньоны были найдены для всех 9 молекул. При этом не понадобилось обращаться к свойствам веществ.

К анализу ПК-компаньонов возможны два подхода. В одном случае совмещаются минимумы ПК и проводится сравнение координат точек перегиба. В другом – совмещаются точки перегиба и сравниваются положения минимумов. Результатом при совмещенном минимуме двух ПК-компаньонов стал выход на критические параметры веществ. Расчеты координат точек перегиба ПК-компаньонов показали, что одна из них – n_1 -ПК достаточно точно прогнозирует критическую температуру, а другая – n_2 -ПК – критический объем, $n_1 > n_2$.

Здесь мы зафиксируем точку перегиба и исследуем возможности такого подхода при прогнозе координат минимума. Считая определяющими индексы n , из рассчитанных для них ФФ, отталкиваясь от

найденной связи координат точки перегиба с критическими параметрами, найдем координаты точек М минимумов двух ПК-компаньонов:

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = a, \varepsilon_m = \varepsilon_p / a \quad \varepsilon_m = T_k / a$$

$$\frac{r_p}{r_m} = b, r_m = r_p / b \quad r_m = V_k^{1/3} / b . a, b - \text{функции индексов } n, m.$$

Результаты расчетов можно оценить с нескольких позиций.

1. Сравнение рассчитанных параметров двух ПК-компаньонов демонстрирует четко выраженную антибатную зависимость – большему значению ε_m одного набора отвечает меньшее значение r_m другого набора.

2. В нашей модели с «перегибом» это объясняется легко. Применяв найденную связь координат точки Р с критическими параметрами соответствующих веществ, запишем вариант общего УС в виде

$$\frac{T_k V_k^{1/3}}{(\varepsilon_m r_m)} \Phi(n, 6) = 1$$

Записав его для одной и той же молекулы (критические параметры не изменяются) для двух значений n_1 и n_2 , из равенства этих выражений получим условие совпадения значений двух произведений $\varepsilon_m r_m$ для n_1 -ПК и $\varepsilon_m r_m$ для n_2 -ПК. Этот результат подтверждает вывод ряда авторов, о том, что именно произведение параметров должно оставаться постоянным. Очевидно, это условие будет выполняться тем точнее, чем точнее найдены параметры (и чем лучше «дополняют» друг друга сами ПК).

3. Уравнение связи можно записать иначе, в виде:

$$\left(\frac{\varepsilon_m(n_1)}{\varepsilon_m(n_2)} \right) \left(\frac{r_m(n_1)}{r_m(n_2)} \right) = 1$$

Отсюда следует, что если первый сомножитель больше 1, то второй должен быть меньше 1, чтобы выполнялось связывающее их условие, и это означает именно наблюдающуюся антибатную зависимость параметров.

4. Полученные результаты привлекают внимание к проблеме однозначного определения индекса n (при заданном $m=6$) без обращения к свойствам вещества – на основании информации микроуровня. Первые результаты получены нами в модели сферических оболочек [3].

Литература

1. Фокин Л.Р., Заркова Л., Дамянова М. Потенциалы взаимодействия девяти квазисферических молекул в базе ЭПИДИФ по транспортным свойствам газов // ТВТ. 2004. Т. 42. № 6. С. 878-884.
2. Петрик Г.Г. Точка перегиба потенциальной кривой и новые возможности при моделировании межмолекулярных взаимодействий // Мониторинг. Наука и технологии. 2019. № 3. С. 59-72.
3. Петрик Г.Г. К вопросу о выборе формы потенциалов межчастичного взаимодействия на основе молекулярной информации // Мониторинг. Наука и технологии. 2012. № 2. С. 71-83.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС В МЕДЬ – И НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛАХ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

*Петрова А.В., Большакова Н.Н., Петраханов Т.Н.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
nastyablazz@mail.ru*

Наиболее распространенные сегнетоэлектрические кристаллы принадлежат семейству триглицинсульфата (ТГС). Настоящая работа поставлена с целью получения информации о диэлектрических свойствах и процессах переключения кристаллов триглицинсульфата, содержащих одновременно два лиганда: Cu^{2+} и Ni^{2+} .

На рисунке 1 представлены осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса исследованных кристаллов. Видно, что для образцов ТГС: Cu^{2+} : Ni^{2+} петли диэлектрического гистерезиса прямоугольны и практически не искажены. По оси ординат петли гистерезиса смещены относительно нулевого уровня, что соответствует униполярному состоянию образцов.

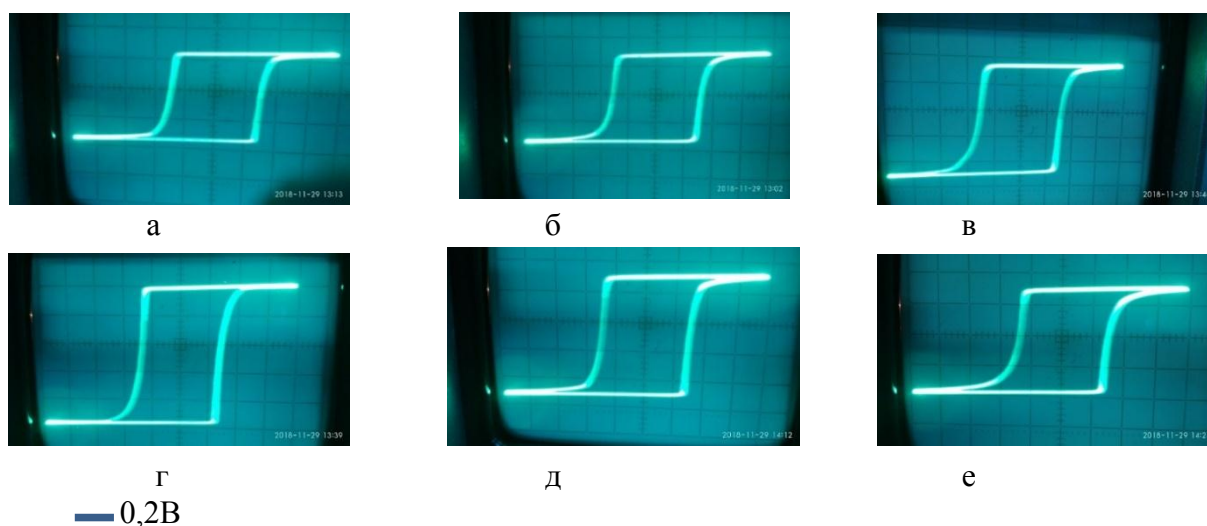


Рисунок 1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для образцов ТГС: Cu^{2+} : Ni^{2+} : а, б – $C=0,5$ мол. %, $T_p = 35^\circ\text{C}$; в – $C = 3$ мол. %, $T_p = 35^\circ\text{C}$; г – $C = 0,5$ мол. %, $T_p = 52^\circ\text{C}$; д, е – $C = 3$ мол. %, $T_p = 52^\circ\text{C}$

В таблице приведены результаты измерений и расчета характеристик диэлектрических свойств и петли гистерезиса для исследуемых кристаллов при температуре 25°C : температуры роста кристаллов (T_p), относительной (ϵ) и эффективной ($\epsilon_{\text{эф}}$) диэлектрических проницаемостей, переключаемой поляризации (P), коэрцитивного поля (E_c), коэффициента униполярности (η), тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). Видно, что наибольшие значения относительной и эффективной диэлектрических проницаемостей наблюдаются для образца №5, наименьшие значения – для образцов №1, б. Однозначной зависимости значений перечисленных характеристик от концентрации примесей и температуры роста кристаллов не прослеживается.

Таблица

№	Cu ²⁺ , мол. %	Ni ²⁺ , мол. %	T _p , °C	ε	ε _{эф} , 10 ⁴	P, 10 ⁻² Кл·м ⁻²	E _c , 10 ⁴ В·м ⁻¹	η	tgδ
1	0,5	0,5	35	20	6,4	2,2	6,8	0,3	0,18
2	0,5	0,5	35	50	12,6	2,0	7,1	0,5	0,17
3	3,0	3,0	35	40	15,0	2,0	6,5	0,4	0,14
4	0,5	0,5	52	50	9,0	1,8	6,1	0,4	0,17
5	3,0	3,0	52	50	20,0	2,2	8,8	0,5	0,16
6	3,0	3,0	52	30	7,6	1,5	7,9	0,3	0,17

На рисунке 2 представлены полевые зависимости переключаемой поляризации (а) и эффективной диэлектрической проницаемости (б) для кристаллов ТГС: Cu²⁺: Ni²⁺, выращенных при температуре 35°C и содержащих 0,5 % примесей в растворе. В интервале полей (4,8 – 38) · 10³ В · м⁻¹ кривая P(E) монотонно возрастает. Это свидетельствует о включении в процесс реполяризации всё новых доменов. В более высоких полях зависимость P(E) выходит на насыщение, что соответствует монодоменному состоянию образца. Полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости для этих кристаллов ТГС: Cu²⁺: Ni²⁺ имеют экстремальный характер (рисунок 2, б). Аналогичные зависимости P(E) и ε_{эф}(E) характерны и для остальных исследованных кристаллов.

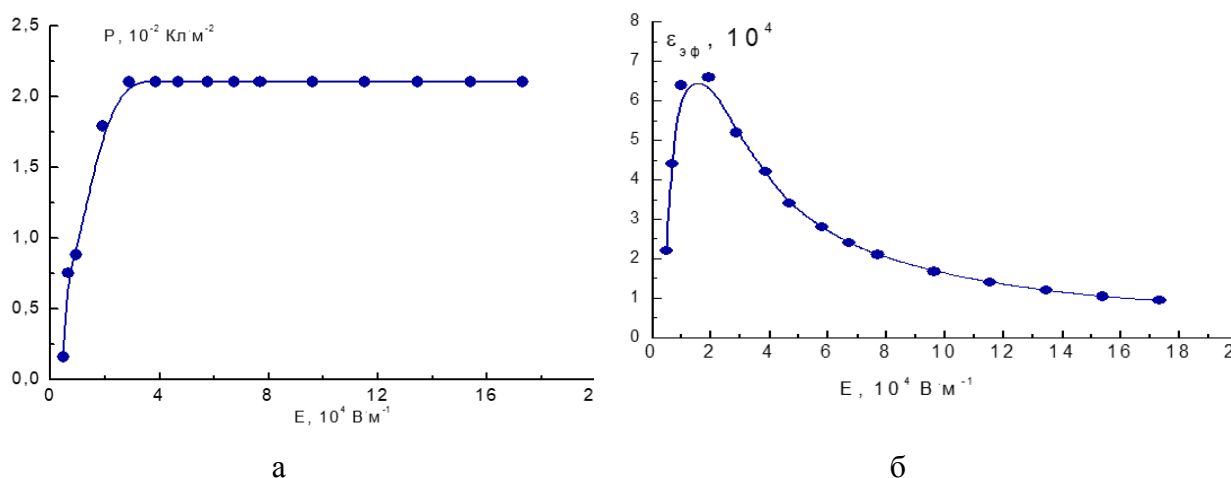


Рисунок 2. Полевые зависимости переключаемой поляризации (а) и эффективной диэлектрической проницаемости (б), полученные для образца №1

Поведение характеристик переключения и диэлектрических свойств кристаллов ТГС: Cu²⁺: Ni²⁺ связаны с особенностями вхождения этих примесей в кристаллическую решетку кристаллов триглицинсульфата. Примесь меди создает планарный, незаряженный хелатный комплекс. При легировании ТГС примесями Ni²⁺, глицин с ионами примеси формирует заряженный хелатный комплекс.

ПОСТРОЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ НАФТАЛИН-ДИФЕНИЛ-ДИБЕНЗИЛ

Покинтелица Е.А.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,

Макеевка, Украина

lnk0013@gmail.com

Ранее в работах [1-3] были построены диаграммы состояния нафталин – дибензил, дифенил – дибензил и дифенил – нафталин с метастабильными областями относительно линий ликвидуса. Учитывая, что все три двойные диаграммы были построены в одинаковых условиях эксперимента, возникла необходимость объединения этих систем в одну тройную [4].

На рисунке представлена собранная из трех двойных систем одна тройная в развернутом виде, на которой приведены следующие обозначения: нафталин (Н), дифенил (Д), дибензил (Дб).

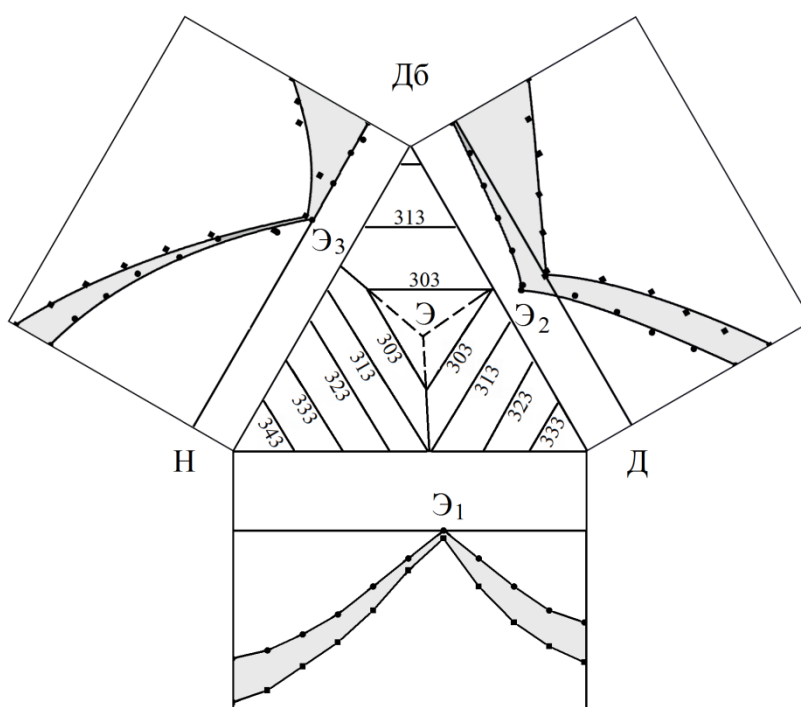


Рисунок. Тройная диаграмма состояния нафталин – дифенил – дибензил в развернутом виде. Заштрихованные области – метастабильные зоны

Из развернутой диаграммы видна тенденция уменьшения предкристаллизационных переохлаждений ΔT_L^- относительно температур ликвидуса по мере приближения каждого двойного сплава к соответствующим эвтектикам Э_1 , Э_2 , Э_3 . В центре концентрационного треугольника приведена точка тройной эвтектики Э. Согласно работе [5] состав тройной эвтектики 27 мол.% Н (21.9 масс.% Н)+ 33.8 мол.% Д (33.0 масс.% Д)+ 39.2 мол.% Дб (45.1 масс.% Дб). Температура тройной эвтектики в точке Э равна $T_{\text{Э}}=290.4$ К. Для проверки параметров тройной

эвтектики были использованы соответствующие параметры двойных эвтектик в массовых процентах 40% Н+60% Д ($T_{Э1} \approx 312$ К); 51% Д+49% Дб ($T_{Э2} \approx 303$ К); 68% Дб+32%Н ($T_{Э3} \approx 304$ К). Эвтектическая температура, определяемая экспериментально совпадает с литературными данными и составляет $\sim 290 \pm 2$ К.

Литература

1. Aleksandrov V.D., Pokyntelytsia O.A., Shchebetovskaya N.V. Nonequilibrium crystallization of alloys in the naphthalene–dibenzyl system // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2014. Vol. 88 (8). Pp. 1307-1311.
2. Александров В.Д., Покинтелица Е.А. Построение и анализ неравновесной диаграммы состояния в системе дифенил-добензил // Химическая термодинамика и кинетика. Сб. материалов Пятой Международной научной конференции, 25-29 мая. Великий Новгород. 2015. С. 8-9.
3. Щебетовская Н.В. Неравновесная кристаллизация бинарных систем ароматических соединений [Диссертация] канд. хим. наук: 02.00.04. Макеевка, 2011. 163 с.
4. Pokyntelytsia A.Ye., Pokyntelytsia O.A., Shchebetovskaya N.V. The construction and analysis of nonequilibrium phase diagrams of low molecular weight organic compounds // XXI International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia (RCCT 2017). Akademgorodok, Novosibirsk 26-30 June 2017. Novosibirsk. 2017. P. 86.
5. Уэйлес С.М. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч. 1. М.: Мир. 1989. С. 304.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУБЛИМАЦИИ СПИРОПИРАНА ИНДОЛИНОВОГО РЯДА В РЕЖИМЕ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

*Почкин М.О., Спиридонова Н.А., Моталов В.Б., Дунаев А.М., Кудин Л.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
maikt0105@mail.ru*

Данная работа посвящена исследованию термодинамики молекулярной сублимации спиропирана индолинового ряда при помощи высокотемпературной масс-спектрометрии. Такие соединения обладают свойством фотохромизма и одной из важных сфер их применения является молекулярная фотоника. В технологиях создания гибридных тонкопленочных материалов для устройств молекулярной фотоники часто используют метод термического вакуумного напыления. Поэтому для успешного использования спиропиранов в этой области необходимо наличие исчерпывающей информации об их термодинамических свойствах, характеризующих процесс парообразования.

Исследования проводились на секторном магнитном масс-спектрометре МИ1201, модифицированном для высокотемпературных экспериментов. Препарат был синтезирован Лукьяновым Б.С. (лаборатория специального органического синтеза ЮФУ, Ростов-на-Дону). Название вещества: 1,3,3,8'-тетраметил-6'-формил-спиро[индолин-2,2'-2Н-хромен]. Структурная формула соединения представлена на рисунке 1.

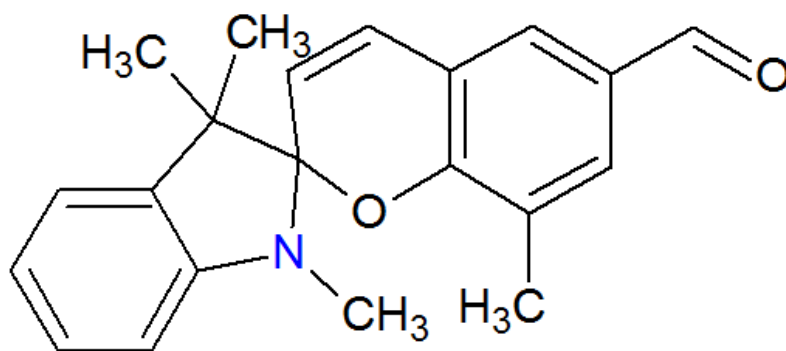


Рисунок 1. Структурная формула спиропирана

В масс-спектрах ионизации электронами обнаружены основные ионы, информация о которых дана в таблице 1. В масс-спектре также зарегистрированы многочисленные малоинтенсивные (с суммарной интенсивностью <10%) фрагментарные ионы; ионов с массами большими, чем у молекулярного, не обнаружено.

Таблица 1. Основные ионы в масс-спектре

Масса иона (m/z), Да	319	304	159
Интерпретация иона	M ⁺ (молекулярный)	[M-CH ₃] ⁺	[C ₁₁ H ₁₅ N] ⁺
Относительная интенсивность ионного тока иона	100	14	42
Энергия появления иона, эВ	8,3± 0,5	12,1± 0,5	11,8± 0,5

На основе анализа энергий появления ионов и наклонов температурных зависимостей ионных токов, представленных в виде $\ln(IT) = f(1/T)$, был сделан вывод о том, что единственным молекулярным предшественником зарегистрированных ионов является мономерная форма спиропирана. Результаты одной из серий измерений температурных зависимостей, полученных в ходе исследования, представлены на рисунке 2.

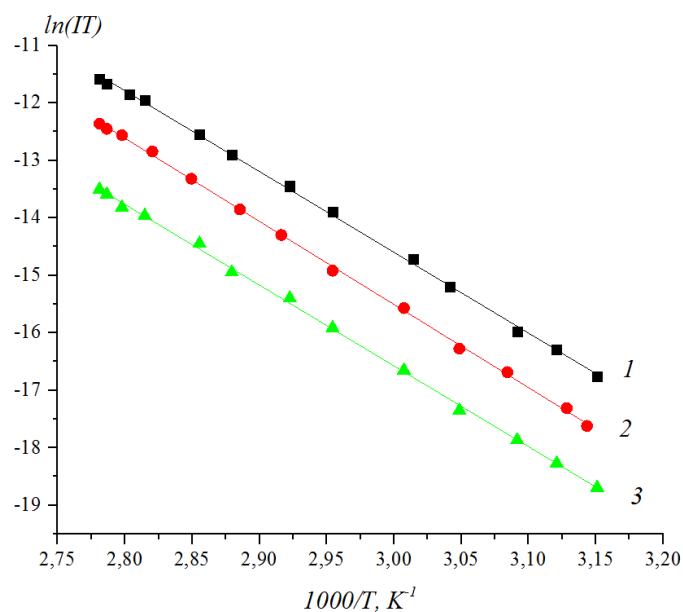


Рисунок 2. Температурные зависимости ионных токов; 1 – M⁺, 2 – C₁₁H₁₅N⁺, 3 – M-CH₃⁺

На основе температурной зависимости суммарного ионного тока, измеренного в интервале 315-360 К, определена энтальпия сублимации изученного соединения. При средней температуре $T=338$ К она составила (115 ± 6) кДж/моль.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Государственного задания (проект № FZZW-2020-0007).

О ДВУХ ПЕРЕХОДАХ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МЕТАНЕ

Прохоров А.Ю.¹, Леонтьева А.В.², Дмитриев Ю.А.³

¹Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
Великий Новгород, Россия,

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина,

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

Твёрдый метан является наиболее лёгким представителем простейших молекулярных кристаллов (углеводородов), образованных тетраэдрическими молекулами типа CX_4 (симметрия $4-3m$). Молекула метана имеет тетраэдрическую форму (с атомом углерода в центре и атомами водорода в вершинах) и потому относится к типу шарового волчка. Наиболее подробные данные о термодинамических и структурных свойствах твердого метана приведены в работе [1].

1. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ α - β ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МЕТАНЕ

Кристаллический метан при равновесном давлении паров (тройная точка $T_{\text{tr}}=90.67\text{K}$) претерпевает фазовое превращение при $T=20.48\text{K}$, когда из упорядоченной по атомам водорода (атомы углерода образуют ГЦК решетку) низкотемпературной кубической фазы (пространственная группа $Pm\bar{3}m$ или $P4-3m$) он переходит в ориентационно-разупорядоченную по атомам водорода ГЦК фазу (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), в которой атомы водорода вращаются вокруг атома углерода. Этот фазовый переход в метане при $T_{\alpha-\beta}=20,48\text{K}$ подробно рассмотрен в работах [2,3]. В работе [2] представлен график этого перехода, где после пика при $20,48\text{K}$ при повышении температуры вплоть до температуры плавления наблюдается плавная линия, без каких-либо аномалий. Аномалия в твёрдом метане вблизи $20,48\text{K}$ наблюдалась на всех физических, термодинамических и пр. свойствах этого кристалла [5], причём была полная уверенность, что этим влиянием данного фазового перехода на динамику молекул метана дело и ограничится.

2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КВАНТОВО-КЛАССИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МЕТАНЕ

В 1994-м году произошла сенсация. Вблизи 65K нами наблюдался пик НЧВТ, более чем в 10 раз превышающий пик при α - β переходе [4]. А при нашем внимательном анализе других работ [5] неожиданно было выявлено, что и на их графиках вблизи 65K также имеют место незамеченные авторами изломы, нарушающие монотонный ход температурных зависимостей различных свойств, например, скорости

продольного и поперечного ультразвука, термического расширения, теплоёмкости, молярного объёма и др. Всего в сборнике [1] обнаружено 6 пропущенных аномалий различных свойств метана вблизи 65К! Только благодаря работе Томита [6], исследовавшем ЯМР твёрдого метана, стала понятна «температура $T_0=65\text{K}$ », вплоть до которой чётко наблюдалось вращение молекул метана в твёрдом состоянии. При превышении этой температуры метан переходил в новое состояние, которое твёрдым уже не назовёшь. В работе О. Киричека (2012г) по исследованию адгезии твёрдого метана, показано, что при T выше 65К твёрдый метан переходит в «липкое» состояние.

В наших работах [7,8] была выдвинута гипотеза о том, что при достаточно низких температурах в твердом метане вращение молекул оказывается возможным за счет туннельного эффекта и происходит коллективизация вращательных степеней свободы молекул метана. В работе [9] показано, что величина момента инерции молекулы твёрдого метана превышает таковые для всех криокристаллов.

Литература

1. Manzhelii V.G., Prokhvatilov A.I., Gavrilko V.G., and Isakina A.P. Structure and thermodynamic properties of cryocrystals: Handbook. Begell House, Inc., New York, Wallingfort, U.K. 1998.
2. Clusius K., Popp L., Frank A. // *Physica*. 1937. Vol. 4 (10). Pp. 1105-1116.
3. Clusius K., Popp L. // *Z. phys. Chem. B*. 1940. Vol. 46 (1). Pp. 63-81.
4. Леонтьева А.В., Маринин Г.А., Прохоров А.Ю., Сухаревский Б.Я. // *ФНТ*. 1994. Т. 20. № 8. С. 815-820.
5. Leont'eva A.V., Prokhorov A.Y., Zakharov A.Y., Erenburg A.I. // *J. of Exper. Phys.* 2014. Vol. 2014. Art.Y.D. 127050, 6 p.
6. Tomita K. // *Phys. Rev.* 1953. Vol. 89 (2). Pp. 429-439.
7. Захаров А.Ю., Леонтьева А.В., Прохоров А.Ю., Эренбург А.И. // *ФТТ*. 2014. Т. 56. Вып. 7. С. 1446.
8. Zakharov A.Yu., Leont'eva A.V., Prokhorov A.Yu., Erenburg A.I. // *J. of Low Temperature Physics*. 2017. Vol. 187 (1-2), Pp. 140-147.
9. Prokhorov A.Y., Leont'eva A.V., Dmitriev Yu.A. // *J. of Physics, Conf. Ser.* 2019. Vol. 1352. P. 01204.

СОИНТЕРКАЛАТЫ НИТРАТА ГРАФИТА С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

*Ракиша Е.В.¹, Давыдова А.А.¹, Осколкова О.Н.¹, Сухов П.В.¹, Гнатовская В.В.¹,
Берестнева Ю.В.², Волкова Г.К.³, Бурховецкий В.В.³, Савоськин М.В.¹*

*¹Институт физико-органической химии и углеродной химии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина*

²ФНЦ агроэкологии РАН, Волгоград, Россия

*³Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина
elenaraksha411@gmail.com*

Акцепторные соединения интеркалирования графита (СИГ) широко используются в качестве предшественников для получения терморасширенного графита (ТРГ). Использование органических соинтеркалантов способствует стабилизации СИГ, улучшению их способности к термическому расширению. В работе представлены результаты исследования влияния добавок органических соединений (этилацетата, этилформиата, бутилацетата, муравьиной кислоты, 1,4-диоксана) на микроструктуру соинтеркалатов нитрата графита с уксусной кислотой.

Исходное бинарное соединение соинтеркалирование нитрата графита с уксусной кислотой получено при взаимодействии природного чешуйчатого графита марки ГТ-1 с дымящей азотной кислотой с последующей обработкой образующегося нитрата графита ледяной уксусной кислотой в соответствии с методикой, приведенной в работе [1]. Тройные соинтеркалаты нитрата графита получены путем его обработки смесью ледяной уксусной кислоты и соответствующего соинтеркаланта (1 : 1 по объему). Структурная реорганизация графитовой матрицы при образовании тройных соинтеркалатов исследована методом рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

По данным РФА, свежеприготовленный нитрат-ацетат графита представляет собой смесь соединений 2-й и 4-й стадий интеркалирования. Хранение образца на воздухе при комнатной температуре сопровождается дальнейшей структурной реорганизацией графитовой матрицы (рисунок 1). Положение пика с максимальной интенсивностью смещается в сторону больших углов (от 24,68° до 25,64°), что указывает на постепенный переход из α -формы в β -форму соединения 4-й стадии интеркалирования, характеризующейся меньшими значениями периода идентичности и высоты заполненного интеркалантами слоя.

Модификация нитрата-ацетата графита органическими соединениями позволяет регулировать способность образующихся тройных соинтеркалатов к термическому расширению (коэффициент термического расширения полученных тройных соединений варьируется в пределах 300 – 400 см³/г).

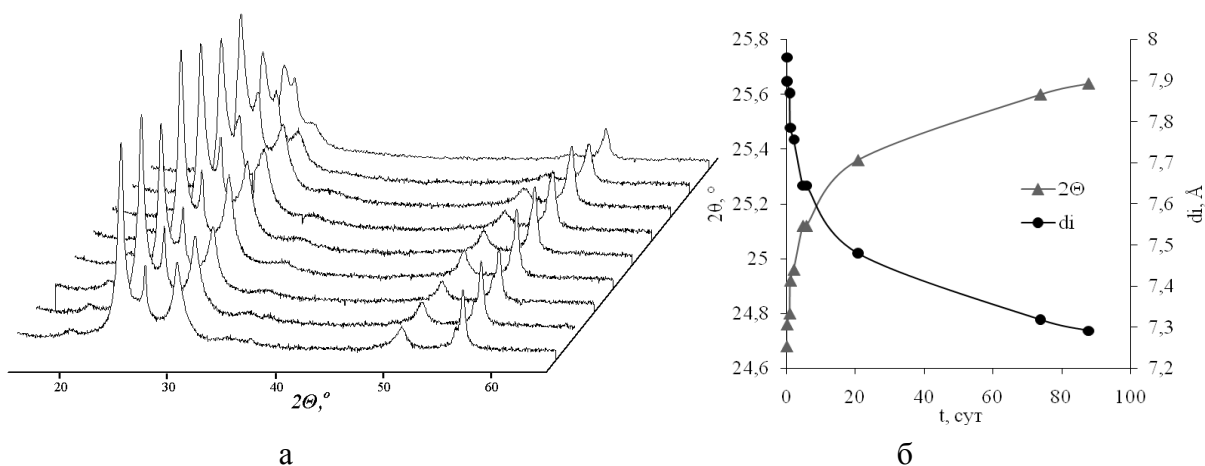


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов ССНГ с уксусной кислотой при хранении на воздухе (а), изменение положения пика с максимальной интенсивностью (2θ) и высоты заполненного интеркалантами слоя (d_i) для образца ССНГ с уксусной кислотой при хранении на воздухе (б)

Полученные новые тройные соединения соинтеркалирования нитрата графита с органическими веществами способны расслаиваться с образованием графеноподобных частиц и/или наносвитков в спиртах (этанол, *трет*-бутанол, изопропанол) при содействии ультразвука. Плоскостные размеры получаемых малослойных графеновых частиц составляют несколько десятков микрон (рисунок 2), а толщина по данным электронной дифракции – 3-10 атомных слоев.

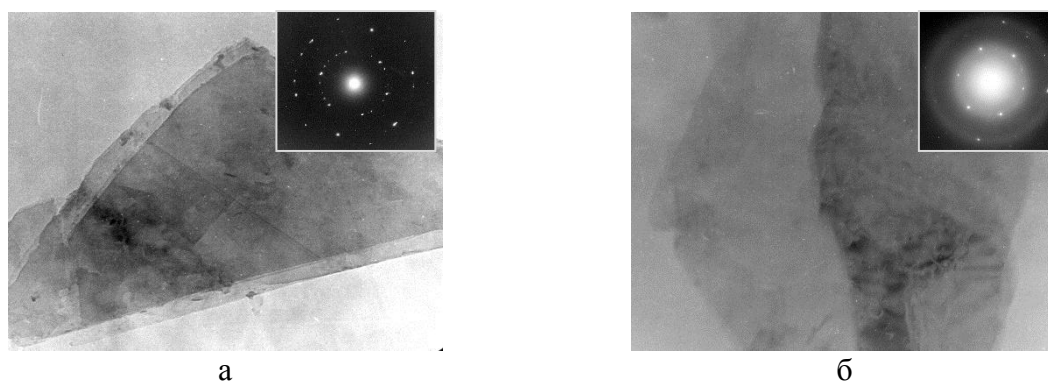


Рисунок 2. Типичные ПЭМ-микрофотографии малослойных графеновых частиц, полученных расслоением тройных ССНГ с уксусной и муравьиной кислотами (а) и уксусной кислотой и этилацетатом (б)

Литература

1. Davydova A.A., Raksha E.V., Glazunova V.A. et. al. Synthesis and properties of graphite nitrate cointercalation compounds with carboxylic acid esters // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. Pp. 324-331.

ДИФФУЗИЯ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА В КОМПОЗИЦИОННОМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ

Матвеев А.А.¹, Коптелов А.А.¹, Коптелов И.А.², Рогозина А.А.¹
¹Федеральный центр двойных технологий «Союз», Дзержинский, Россия
²Инновационный центр «Баррикады», Москва, Россия
npi-2013@mail.ru

В качестве пластификаторов в композиционных энергетических материалах (КЭМ) используют диоктилацилат, диоктиладипат и др. [1]. К пластификаторам предъявляются, в частности, требования совместимости с другими компонентами и низкой упругости насыщенных паров. Этим требованиям удовлетворяют определенные марки трансформаторного масла (ТМ). Масло состоит из смеси углеводородов различного строения (парафиновых, ароматических, нафтеновых). В докладе рассмотрена задача диффузии ТМ в КЭМ, содержащем кристаллические наполнители (до 90% по массе) – индивидуальные высокоэнергетические вещества, окислители, металлический порошок и связующее – полибутадиен, пластифицированный ТМ. Миграцию ТМ исследовали методом десорбции на совмещенном ТГА/ДСК термоанализаторе SDT Q600 при $T = 80-150^\circ\text{C}$. Образцы КЭМ имели форму пластинок площадью $3 \times 3 \text{ мм}^2$ и толщиной (l) от 0.5 до 1.05 мм. По данным ТГА рассчитывали степень конверсии $\alpha = (m_0 - m) / \Delta m_v$, где m_0 и m – начальная и текущая масса образца, Δm_v – исходное содержание ТМ в образцах.

ТМ содержит до 3000 индивидуальных углеводородов [2]. При десорбции из КЭМ удаляются сначала легкие, потом всё более сложные фракции ТМ, поэтому коэффициент диффузии $D = D(\alpha)$. Решение задачи диффузии для такого случая представляет большие трудности. Рассмотрим более простой случай зависимости D от концентрации ТМ. Введем обозначения: C_0 – исходная концентрация ТМ в образце, $C(x,t)$ – концентрация к моменту времени t , $\varphi = C(x,t)/C_0$, M_0 – исходная масса ТМ в образце, $M(t)$ – убыль массы к моменту времени t , β – коэффициент массоотдачи. Тогда для $D = D(\varphi)$, задача диффузии формулируется так:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial D}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2, \quad (1)$$

$$\varphi(x, 0) = 1, \quad (2)$$

$$D \frac{\partial \varphi}{\partial x}(0, t) = \beta \varphi(0, t), \quad D \frac{\partial \varphi}{\partial x}(l, t) = -\beta \varphi(l, t). \quad (3)$$

При $D/\beta \ll 1$ граничные условия (3) упрощаются:

$$\varphi(0, t) = 0, \quad \varphi(l, t) = 0. \quad (4)$$

$$\alpha(t) \equiv M(t)/M_0 = \int_0^l l^{-1} (1 - \varphi(x, t)) dx. \quad (5)$$

Полагая $D = D_0 \exp(k\varphi)$, получаем уравнение диффузии (1) в виде:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D_0 \exp(k\varphi) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + kD_0 \exp(k\varphi) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2, \quad (6)$$

Задачу (6),(2),(4),(5) решали в среде Mathcad, подбирая k и D_0 из условия наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных кривых $\alpha(t)$; примеры приведены на рисунке 1.

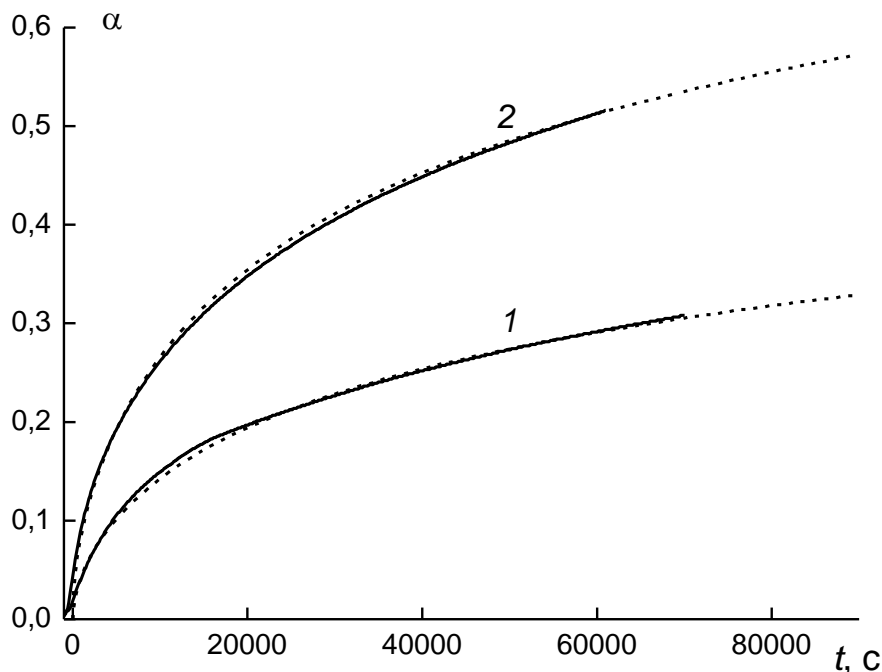


Рисунок 1. Зависимость α от времени термостатирования образцов КЭМ: 1 – 90°C ($l = 0.87$ мм); 2 – 115°C ($l = 0.95$ мм). Сплошные кривые – эксперимент, пунктир – расчет

Зависимости k и D_0 от температуры T (°C) выражаются следующими формулами:

$$k(T) = 21.279 - 0.13488T;$$

$$D_0(T) = \exp(-48.499 + 0.15779T).$$

Прогнозируемые значения $D = D_0 \exp(k\varphi)$ при 20°C:

$\varphi = 1$	$\varphi = 0.8$	$\varphi = 0.6$	$\varphi = 0.5$	$\varphi = 0.4$	$\varphi = 0.2$
2.38E-12	5.80E-14	1.41E-15	2.2E-16	3.43E-17	8.35E-19

Из полученных данных следует, что при всех температурах эффективные коэффициенты диффузии имеют максимальные значения при исходной концентрации ТМ и очень быстро убывают с её уменьшением.

Литература

1. Jangid S.K., Singh M.K., Solanki V.J., Sinha R.K., Murthy K.P.S. // Defence Science Journal. 2017. Vol. 6. Pp. 617-622.
2. Kaanagbara L., Inyang H., Wu J., Hilger H. // Fuel. 2010. Vol. 89 (10). Pp. 3114-3118.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА БАЗЫ ДАННЫХ ПО ЭЛЕКТРОННОМУ СТРОЕНИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Репин А.А.¹, Чернова Е.М.¹, Русакова Н.П.¹,
Котомкин А.В.^{1,2}, Туровцев В.В.^{1,2}, Орлов Ю.Д.¹*

¹*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

²*Тверской медицинский университет, Тверь, Россия*

Repin.AA@tversu.ru

Согласно теореме Хоэнберга-Кона [1] свойства соединений являются функционалом распределения электронной плотности ($\rho(r)$). Современные квантовые методы способны вычислить молекулярную $\rho(r)$ с высокой точностью, разделить $\rho(r)$ с помощью процедур “квантовой теории атомов в молекуле” (QTAIM [2]) на электронные бассейны ($\rho_{\Omega(r)}$) – “топологические” атомы (Ω) – и сопоставить каждому Ω физические характеристики.

Поиск закономерностей в электронном строении и установление взаимосвязи $\rho(r)$ с физико-химическими свойствами органических веществ опираются на массовые квантово-механические расчеты. Выявление закономерностей, определение тех или иных парциальных и интегральных свойств находят путем сравнения параметров электронного строения молекулярных частей (атомов, групп атомов, фрагментов, макрофрагментов и др.) с параметрами «стандартных» фрагментов. Следует отметить, что теоретическое распределение электронной плотности (табличное представление функции $\rho(r)$), как правило, зависит от использованного метода и размера базиса, поэтому при сопоставлении данных необходимо проводить все расчеты в рамках одного и того же набора «метод/базис».

В нашей научной группе в течение более 20-ти лет ведется работа по изучению электронного строения различных органических соединений с последующей систематизацией [5-15]. Оптимизация геометрии изученных нами соединений (молекул и радикалов) проводится в Gaussian 03 [3] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 6d 10f. Все электронные характеристики определяются посредством программы AIMALL [4]. Данные анализируются с учетом строения атомных групп, степени разветвленности молекулярного графа, распределения эффектов по углеводородной цепи и наличию свободной валентности.

Созданная база данных электронных свойств состоит из топологических атомов и групп, которые характеризуются интегральными электронными параметрами: зарядом ($q(\Omega)$), полной электронной энергией ($E(\Omega)$), объемом ($V(\Omega)$) и долей неспаренного электрона в бассейне Ω ($\sigma(\Omega)$); химические связи охарактеризованы через параметры связевых путей: длина связевого пути (L), координаты критической точки (BCP), электронная плотность в BCP (ρ_b), лапласиан в BCP ($\nabla^2\rho$), эллиптичность

(ϵ) и кратность связи (DI); параметры цикла и клетки – координатами ВСП, электронной плотностью в ВСП (ρ), лапласианом ($\nabla^2\rho$). Частично реализация базы данных по электронному строению для органических молекул и радикалов выложена на сайте aquila.tversu.ru.

Литература

1. Hohenberg P., Kohn W. // Phys.Rev.B. 1964. Vol. 136. Pp. 864.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528 с.
3. Frisch M.J. et.al. Gaussian 03. Revision E.1. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
4. AIMALL (version 17.01.25), Todd A. Keith 2017 (<http://aim.tkgristmill.com>)
5. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 2. С. 313.
6. Русакова Н. П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 9. С. 1626-1628.
7. Туровцев В. В., Орлов Ю.Д. // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 1. С. 3-9.
8. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 2. С. 225.
9. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Ситников В.Н., Емельяненко В.Н., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2016. Т. 57. № 3. С. 453-460.
10. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Химическая физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 10-14.
11. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 6. С. 1315-1320.
12. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 1. С. 31-37.
13. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Котомкин А.В. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 10. С. 96-102.
14. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61. № 12. С. 1951-1957.
15. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. № 12. С. 438-445.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАННАТОВ $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La-GD}$) СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

*Рюмин М.А., Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Гавричев К.С.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия
ryumin@igic.ras.ru*

Станнаты редкоземельных элементов (RE) $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ подобно цирконатам кристаллизуются в структурном типе пирохлора и формируют полный ряд пирохлоров от La до Lu [1]. Особенностью структуры пирохлора можно назвать наличие кислородных вакансий в структуре. Этим вакансиям и приписывают основную роль в снижении теплопроводности, что очень важно термобарьерных материалов [2,3].

Для оценки перспективной возможности использования $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ как материалов, необходима информация об отсутствии фазовых и структурных переходов в рабочей области температур, а также комплекс надежных термодинамических данных, позволяющих рассчитать энтропию и энергию Гиббса образования и уточнить температуру синтеза.

Известно, что синтез станнатов РЗЭ требует длительного отжига при высоких температурах [1,4]. Для того чтобы проанализировать полноту взаимодействия компонентов и определить оптимальную температуру синтеза однофазного препарата, проведен постадийный отжиг стехиометрической смеси оксидов при температурах 1073 К, 1273 К, 1473 К и 1673 К. После каждой стадии отжига образцы тщательно гомогенизировали и изучали с помощью рентгенофазового анализа. Результаты РФА показали, что взаимодействие между компонентами начинается уже при температуре 1273 К. Однако процесс фазообразования кинетически затруднен, и однофазный продукт был получен только после отжига при температуре 1673 К. В результате синтезирован пористый керамические образцы станнатов РЗЭ с размерами кристаллитов ≈ 100 –400 нм.

Дифрактограммы полученных станнатов проиндексированы в предположении кубической сингонии с параметрами, характерными для соединений структурного типа пирохлор. Параметры кристаллической решетки рассчитаны методом полнопрофильного анализа на основе данных ICSDPDF2 хорошо согласуются с литературными данными [4,6,27–30].

Химический состав полученных станнатов и отсутствие примесей подтверждены с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Измерение изобарной теплоемкости в области температур 5–350 К проводили в калориметрической установке БКТ-3 (АОЗТ ТЕРМИС, г. Менделеево Московской обл.), которая представляет собой полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с

дискретным вводом энергии. Теплоемкость станнатов $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ г измерена методом ДСК на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449F1 Jupiter® в температурном интервале 330–1300 К.

На температурных кривых теплоемкости изученных станнатов отсутствуют видимые аномалии, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в изучаемой области температур. Экспериментальные значения теплоемкости станнатов в интервале 10–330 К были сглажены с помощью аппроксимирующих полиномиальной аппроксимации. Экстраполяция кривой $C_p,^\circ(T)$ к 0 К была выполнена из предположения, что низкотемпературная теплоемкость подчиняется закону кубов Дебая. Теплоемкость станнатов РЗЭ в области высоких температур может быть представлена в виде общепринятого уравнения Майера-Келли.

На основе сглаженных значений теплоемкости $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в интервале 0–1300 К были рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций – энтропии $S^\circ(T)$, приращения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$, оценены величины стандартной энергии Гиббса образования $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ из простых веществ. Для остальных станнатов расчет термодинамических функций проводился только в области 330-1300 К.

Исследование выполнено в рамках госзадания ИОНХ РАН на проведение фундаментальных исследований с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

Литература

1. Kennedy B.J., Hunter B.A., Howard C.J. Structural and Bonding Trends in Tin Pyrochlore Oxides // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 130. Pp. 58-65.
2. Zhao M., Ren X., Yang J., Pan W. Low Thermal Conductivity of Rare-Earth Zirconate-Stannate Solid Solutions $(\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)_x$ (Ln=Nd, Sm) // J. Am. Ceram. Soc. 2016. Vol. 99. Pp. 293-299.
3. Klemens P.G. Phonon scattering by oxygen vacancies in ceramics // Physica B. 1999. Vol. 263. Pp. 102. DOI:10.1016/S0921-4526(98)01202-2
4. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. Теплоемкость станнатов редкоземельных элементов в области 350–1000 К // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 975-981.
5. Chen Z.J., Xiao H.Y., Zu X.T., Wang L.M., Gao F., Lian J., Ewing R.C. Structural and bonding properties of stannate pyrochlores: A density functional theory investigation // Comput. Mater. Sci. 2008. Vol. 42. Pp. 653-658

МЕХАНИЗМ АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ

*Рябкова В.А., Тихонов И.В., Бородин Л.И.
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Ярославль, Россия
tikhonoviv.yusu@gmail.com*

Окисление метиллинолеата (LH) в мицеллах является удобной моделью для исследования антиоксидантной активности (АОА) полифенолов в условиях, приближенных к клетке живого организма. Анализ результатов проведенных исследований позволил нам предложить обобщенную кинетическую схему антиоксидантного действия полифенолов в данном процессе (схема 1).

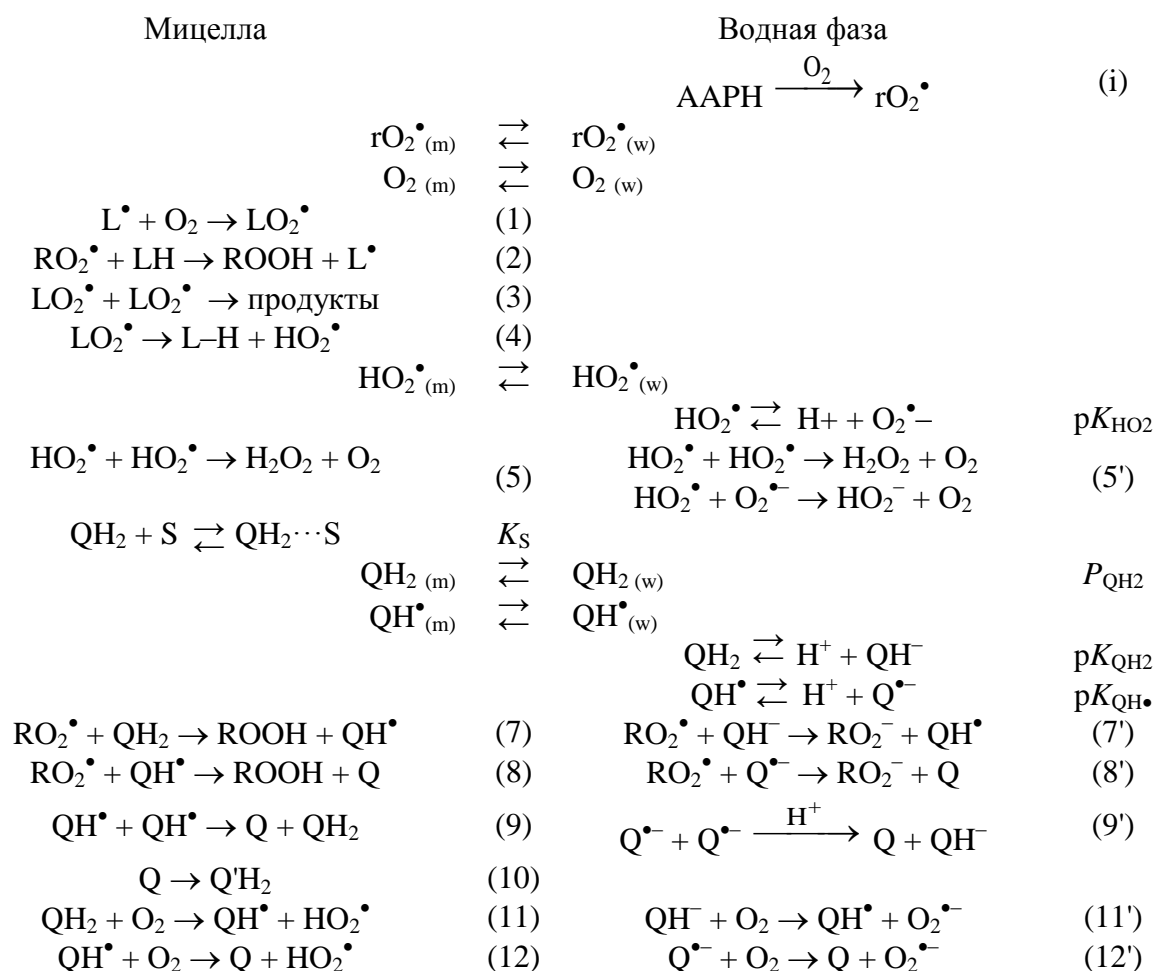


Схема 1. Механизм антиоксидантного действия полифенолов при окислении метиллинолеата в мицеллах

Окисление LH в мицеллах в отсутствие ингибиторов описывается последовательностью реакций (i) – (5'). Зарождение цепей происходит в результате распада азо-инициатора AAPH в водной среде (i). Реакции (1) и

(2) являются стадиями продолжения цепи. Под радикалом RO_2^\bullet в схеме 1 понимается любой пероксидный радикал, инициирующий или ведущий цепи окисления (LO_2^\bullet , rO_2^\bullet , HO_2^\bullet). Преимущественным путем обрыва цепей являются реакции (4), (5'), поскольку вероятность одновременного нахождения двух радикалов в одной мицелле очень низка.

Полифенолы тормозят окисление ЛН в мицеллах, обрывая цепи окисления по реакции (7). Основными путями гибели феноксильных радикалов QH^\bullet являются взаимодействие с другим пероксидным радикалом внутри мицеллы (8) или в водной среде (8'), а также диспропорционирование (9), (9'). Оба этих пути в итоге ведут к обрыву двух цепей окисления на одной молекуле фенола ($f_{теор} = 2$). К увеличению значения коэффициента ингибирования для полифенолов по сравнению с $f_{теор} = 2$ могут приводить процессы внутримолекулярной циклизации *орто*-хинонов или их взаимодействия с нуклеофилами, приводящие к регенерации фенольных групп (10).

Значение k_7 , наряду с f , является основным параметром, определяющим антиоксидантную активность фенолов. В мицеллах значения k_7 являются эффективными. Истинную реакционную способность фенолов по отношению к RO_2^\bullet можно определить, используя модель окисления углеводорода (стирола) в неполярной среде. Снижение значений k_7 при окислении ЛН в мицеллах объясняется двумя причинами:

1) Образование водородных связей с полярными компонентами среды S (сложноэфирная группа ЛН, ПАВ, вода). Монофенолы и производные пирокатехина образуют более прочные комплексы (характеризуются более высокими значениями K_S и большим падением k_7), чем орто-метоксифенолы и производные пирогаллола.

2) Распределение антиоксиданта между фазами, характеризуемое коэффициентом распределения P_{QH_2} . Гидрофильные фенолы имеют более низкие локальные концентрации внутри мицеллы, поэтому характеризуются большим падением значений k_7 при переходе от окисления ЛН в гомогенной среде к мицеллам.

Реакция переноса электрона (7') может вносить дополнительный вклад в антиоксидантную активность фенолов, увеличивая видимое значение k_7 . Вклад реакции (7') в АОА фенолов уменьшается при снижении рН среды, поскольку при этом равновесие в процессе диссоциации фенола, характеризуемое значением pK_{QH_2} , смещается влево.

Реакции (11), (11'), (12), (12') являются побочными, приводящими к снижению эффективности или полному отсутствию ингибирования в случае производных пирогаллола и катехоламинов. Реакции в водной среде (11'), (12') при этом являются преобладающими, поскольку антиоксидантная активность таких фенолов увеличивается при снижении рН среды.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-13-00148.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В МЕЖФАЗНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

*Дорошкевич В.С., Рябцева М.А., Баранова О.В.
Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
v.doroshkevich@donnu.ru*

Межфазно-каталитические процессы широко применяются в синтетической органической химии, позволяют реализовать некоторые принципы зеленой химии, утилизировать экотоксиканты. В качестве катализаторов межфазного переноса реагентов в системах органическая фаза/вода широкое распространение получили ониеые соли. Эффективность их применения в качестве переносчиков анионных частиц обусловлена, с одной стороны, свойствами катиона соли, его липофильностью и высокой экстрагирующей способностью. С другой – природой аниона и его способностью к ионному обмену с анионом реагентов. Количественная оценка связи «структура – каталитическая активность» является достаточно надежным методом предсказания каталитических свойств солей, в том числе и ониеых катализаторов. Хорошие перспективы при решении данной проблемы имеют методы квантовой химии.

Целью данной работы было исследование взаимосвязи между эффективностью различных по природе ониеых солей с энтальпией образования активной формы катализатора.

В качестве модельной в работе исследована реакция щелочного гидролиза 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина в системе хлороформ/боратный буферный раствор (pH=10,0). Катализаторы реакции: галогениды (хлорид-, бромид-) 1-метил-3-гексадецилимидазолия (I), тетрафенилфосфония (II), гексадецилпиридиния (III), 1,1-диметил-1-додecilгидразиния (IV), тетраэтиламмония (V) и гексадецилбензимидазодия (VI) производства Fluka, Merck. Спектральные исследования проводились при концентрации реагирующих веществ 10^{-4} – 10^{-5} моль·л⁻¹ в реакционной смеси хлороформ/боратный буферный раствор (1:1), pH = 10,0, T= 293 K при $\lambda = 315$ нм на спектрофотометре Spexord S300 UV-VIS (Германия). Изучаемая реакция осуществляется по экстракционному механизму с локализацией химического взаимодействия в объеме органической фазы.

В рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP рассчитаны геометрические электронные и термодинамические характеристики изучаемых ониеых солей (I – VI). Квантово-химическим методом PM3 оптимизированы структуры исходной и активной форм межфазного катализатора (QZ, QY). На уровне B3LYP/6-311++G(d, p) рассчитаны стандартные энтальпии образования ионов и ионных пар (ΔH^0), а также стандартные энтальпии следующих реакций: образования ионных пар ассоциацией ионов ΔH_1^0 , обмена аниона в

исходной форме катализатора на нуклеофил, то есть образование активной формы катализатора ΔH_2^0 .

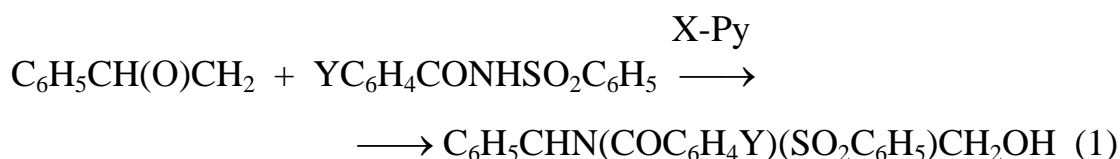
Согласно расчетных данных реакция образования активной формы межфазного катализатора, так же как и реакция регенерации исходной формы катализатора для всех солей является энергетически выгодным процессом. Величины стандартной энтальпии образования активной формы межфазного катализатора ΔH_2^0 были сопоставлены с удельными константами скорости реакции в двухфазной системе. Между этими параметрами была установлена линейная однофакторная регрессионная зависимость $y = (2,53 \pm 0,14) - (5,23 \pm 0,09) \cdot \Delta H$ с высоким коэффициентом корреляции $r = 0,883$, $n=9$.

Таким образом, согласно корреляционной зависимости, чем ниже энтальпия образования активной формы межфазного катализатора, тем выше активность межфазного катализатора. Липофильные соли I и II имеют низкую величину ΔH^0 , что позволяет им легко обмениваться ионами и, как следствие, проявляют высокую каталитическую активность с одинаковым механизмом взаимодействия.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ В КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ПИРИДИНАМИ РЕАКЦИЯХ ФЕНИЛОКСИРАНА С N-АРОИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОАМИДАМИ

*Садовая И.В., Шпанько И.В.
Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
sadovaya@bk.ru*

Изучено перекрестное влияние структуры (заместители X и Y) и температуры (T) на скорость реакций фенилоксирана (S) с Y-замещенными ($Y = 4\text{-CH}_3, \text{H}, 4\text{-NO}_2$) N-ароилбензолсульфонамидами (NH) в ацетонитриле при 293, 308 и 323 К в присутствии каталитических добавок пиридинов X-Py ($X = 3\text{-CN}, 3\text{-COOC}_2\text{H}_5, \text{H}, 4\text{-C}_2\text{H}_5$):



Реакции проводили при значительном избытке S (0.477 – 1.91 моль/л) относительно начальных концентраций NH. Концентрацию X-Py (m) варьировали в интервале 0.0116 – 0.0860 моль/л. В этих условиях выполняются первые частные порядки по S, NH и катализатору, так что скорость процесса описывается уравнением:

$$-d[\text{NH}]/dt = k_1[\text{NH}] = k_3[\text{S}]_0[\text{NH}]m \quad (2)$$

Во всех случаях наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка k_1 сохраняли постоянство значений по ходу процесса. Константы скорости второго порядка определяли из соотношения $k_2 = k_1/[\text{S}]_0$. Между величинами k_2 и m выполняются экстраполированные в начало координат линейные зависимости $k_2 = k_3 \cdot m$ ($r \geq 0.998$), из которых были рассчитаны константы скорости третьего порядка k_3 ($\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) каталитического процесса. Их значения обрабатывали по уравнениям Гаммета (3) и Эйринга (4).

$$\lg k_3 = \lg k_H + \rho_{\text{X(Y)}}^T \sigma_{\text{X(Y)}}, \quad (3)$$

$$\lg (k_3/T) = A + B_T^{\text{X(Y)}} \cdot (1000/T). \quad (4)$$

Коэффициент чувствительности ρ_X^T в уравнении Гаммета и угловой наклон B_T^X в уравнении Эйринга не зависят соответственно от температуры [ρ_X^T (T, K) = -0.85 ± 0.02 (293), -0.77 ± 0.05 (308), -0.816 ± 0.005 (323)] и заместителей X в пиридине [B_T^X (X) = -3.8 ± 0.01 (3-CN), -

3.81 ± 0.01 (3-COOC₂H₅), -3.7 ± 0.2 (H), -3.77 ± 0.02 (4-C₂H₅), а коэффициент чувствительности ρ_Y^T и угловой наклон B_T^Y не зависят соответственно от температуры [ρ_Y^T (T, K) = 1.21 ± 0.04 (293), 1.21 ± 0.02 (308), 1.21 ± 0.004 (323)] и заместителей Y в N-ароилбензолсульфонамиде [B_T^Y (Y) = -3.7 ± 0.1 (4-NO₂), -3.7 ± 0.2 (H), -3.74 ± 0.07 (4-CH₃)]. Это указывает на аддитивность совместных эффектов структуры пиридинов, N-ароилбензолсульфонамидов и температуры в реакции (1).

Принимая во внимание отсутствие взаимодействия эффектов структуры и температуры, влияние перекрестно варьируемых факторов на скорость процесса описывается регрессией (5), учитывающей совместное влияние структуры катализатора, N-ароилбензолсульфонамидов и температуры на скорость реакции (1).

$$\lg k_3 = (7.8 \pm 0.2) - (0.84 \pm 0.02)\sigma_X + (1.22 \pm 0.02)\sigma_Y - (3.82 \pm 0.05)10^3/T, \quad (5)$$

$$s = 0.026, \quad R = 0.999, \quad n = 18, \quad F = 4075.$$

Обсуждено влияние перекрестно варьируемых факторов на механизм процесса.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМСТОЙКОСТИ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ УПАКОВКИ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ЖИДКИХ ЯДОХИМИКАТОВ

Самойлова Е.Э.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
Макеевка, Украина
plastik_don@mal.ru

Полимерные материалы (ПМ) в настоящее время находят широкое применение в качестве упаковки различной продукции и грузов. Общие требования к полимерной транспортной и потребительской таре регламентируются ГОСТ 26319-84, правилами МОПОГ [1], ТУ 6-39-19-90, а также соответствующими международными документами (Инструкцией IMDG, техническими директивами TRV001 и др.). Для оценки гарантийного срока хранения (ГСХ) рассмотрены подходы применительно к ПЭ таре для транспортирования и хранения жидких ядохимикатов.

Самый распространенный и опасный вид разрушения ПМ – возникновение трещин на поверхности ПМ при одновременном воздействии напряжений и окружающей среды, т.н. «коррозионное растрескивание». Оно рассматривается как один из видов статической усталости материала, резко ускоряемой воздействием среды, которое определяется ее адсорбционными (физическими) и химическими особенностями [2].

Исследованы образцы ПЭ тары (канистры) ряда фирм (условно обозначены римскими цифрами). В таблице 1 приведены данные этих фирм по гарантийным срокам хранения и температура в максимуме пика плавления (T_m), определенная по ASTM D 3418-99 на термоаналитическом комплексе du Pont 9900 (ДСК Dual Sample 912). Как следует из таблицы 1, судя по T_m , все исследованные материалы относятся к ПЭНД.

Исследована химстойкость образцов (таблица 1) в ядохимикатах по ГОСТ 13518. Критерий снижения химстойкости – набухание и растрескивание в напряженном состоянии. Образцы с более высоким значением $T_{ок}$ отличаются более высокой химстойкостью.

Таблица 1. Характеристика ПЭ химстойких канистр ряда фирм

Канистра, № п/п	ГСХ, лет (данные фирмы- изготовителя)	T_m , °C	Температура окисления $T_{ок}$, °C
I	...	136	249
II	2	133	237
III	5	135	246
VI	...	131	231
VII	...	131	262
IX	3	132	244

Проницаемость такого полукристаллического полимера, каким является ПЭ, определяется существованием аморфных областей [2]. Между ОИТ и временем начала уменьшения степени кристалличности (α) существует удовлетворительная корреляция, а скорость окисления полиолефинов возрастает по мере уменьшения α [3]. Кристаллиты являются ловушками для свободных радикалов.

Повышению α может способствовать введение стабилизатора, искусственных зародышеобразователей структуры (ИЗС), а также температурный режим переработки ПЭ в изделие. Стабилизатор влияет (наряду с α) на остаточные напряжения в приповерхностных слоях, что позволило автору [2] ввести термин «технологическая наследственность». В процессе теплового старения α возрастает, что приводит к возникновению внутренних напряжений и разрушению полимера [3].

Отсюда следует, что для обеспечения химстойкости ПЭ следует стремиться к более высокому значению α в готовом изделии, чтобы снизить эффективность действия активной среды и опасность разрушения полимера за счет роста α при старении.

Таблица 2. Исследование образцов ПЭ методом ДСК по ASTM D 3418-99 до и после ускоренных испытаний на химстойкость

Показатель	Образец А	Образец В
Исходные образцы		
$T_e, ^\circ\text{C}$	120,6	121,8
$T_m, ^\circ\text{C}$	131,9	130,4
$Q_{исх}, \text{Дж/г}$	155,0	117,6
После ускоренных испытаний (50 суток)		
$T_e, ^\circ\text{C}$	119,2	122,0
$T_m, ^\circ\text{C}$	129,5	131,2
$Q_{исх}, \text{Дж/г}$	141,2	141,0
$\Delta\alpha, \%$	-8,9	+19,9

Приведенные в таблице 2 данные подтверждают, что образец (В) с меньшим значением α (Q) склонен к кристаллизации ($\Delta\alpha = +19,9\%$) и легче разрушается, чем образец (А) с более высоким значением Q (не склонный к дополнительной кристаллизации в активной среде). Некоторое снижение степени кристалличности этого образца в процессе испытаний ($\Delta\alpha = -8,9\%$) связано, по-видимому, с деструкционными процессами.

Наш опыт показывает, что метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет прогнозировать эти эффекты, сравнивая теплоту плавления для исходного образца и после его термообработки (отжига). Если образец не склонен к кристаллизации (находится в близком к равновесному состоянию), величина $\Delta\alpha$ составит менее 9%.

Литература

1. Правила морской перевозки опасных грузов. Т. 1. М.: В/О «Мортехинформреклама». 1990. С. 116-224.
2. Тынный А.Н. Прочность и разрушение полимеров под воздействием жидких сред. К.: Наук. думка. 1975. 206 с.
3. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия. 1982. 224 с.

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ И МЕХАНИЗМАХ КОАЛЕСЦЕНЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКАПЕЛЬ И СПЕКАНИЯ ТВЕРДЫХ НАНОЧАСТИЦ

Самсонов В.М.¹, Талызин И.В.¹, Пуйтов В.В.¹, Васильев С.А.^{1,2}, Алымов М.И.²

¹ Тверской государственный университет, Тверь, Россия

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

samsonoff@inbox.ru

Коалесценция капель и спекание твердых частиц широко применяется в ряде технологических процессов, включая порошковую металлургию. Начиная с 90-х гг. большой интерес проявляется к коалесценции наночапель и спеканию твердых наночастиц. Последний процесс является более медленным, и его закономерности изучаются экспериментально с использованием сканирующей электронной микроскопии атомного разрешения. Что же касается данных по коалесценции наночапель, то они получены в основном в компьютерных молекулярно-динамических (МД) экспериментах. Многие авторы не различают явления коалесценции наночапель и спекания наночастиц. В наших предыдущих работах [1-3] было предложено использовать термин “коалесценция” в том случае, когда слияние наночастиц происходит при температурах, превышающих их температуру плавления, а термин “спекание” – применительно к температурам ниже температуры плавления. Данная работа посвящена дальнейшему обоснованию выдвинутой ранее гипотезы о принципиально разных закономерностях и механизмах коалесценции наночапель и спекания твердых наночастиц.

Для МД моделирования использовалась программа LAMMPS, позволяющая осуществлять параллельные вычисления на графических процессорах. Межатомное взаимодействие в наночастицах Au описывалось потенциалом [4]. По сравнению с нашими предыдущими работами и работами других авторов нам удалось проследить МД эволюцию наночастиц Au на протяжении времени до 2 мкс. На рисунке 1 представлена зависимость характерного времени коалесценции τ от радиуса наночапель r_0 . В соответствии с [3], линейность этой зависимости свидетельствует о гидродинамическом механизме коалесценции наночапель. При низких температурах T , но вблизи температуры плавления наночастиц T_m ($T_m - T \geq 50$ К) спекание внешне напоминает коалесценцию, но отвечает формированию двухзеренной наноструктуры (рисунок 2а), а при более низких температурах в результате спекания формируется гантелеобразный нанокристалл (рисунок 2б).

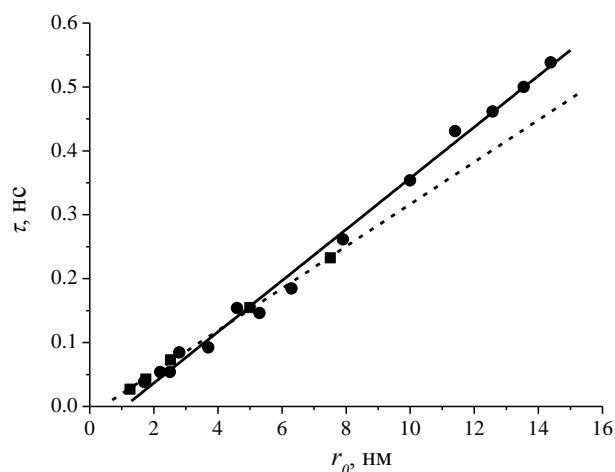


Рисунок 1. Сравнение размерных зависимостей характерного времени коалесценции наночапель Au, содержащих по 10000 атомов каждая ($T = 1400$ К): точки ● и сплошная линия – наши МД результаты, точки ■ и штриховая линия – МД результаты [5].
Температура плавления наночастиц Au содержащих 10000 атомов, – 1046 К

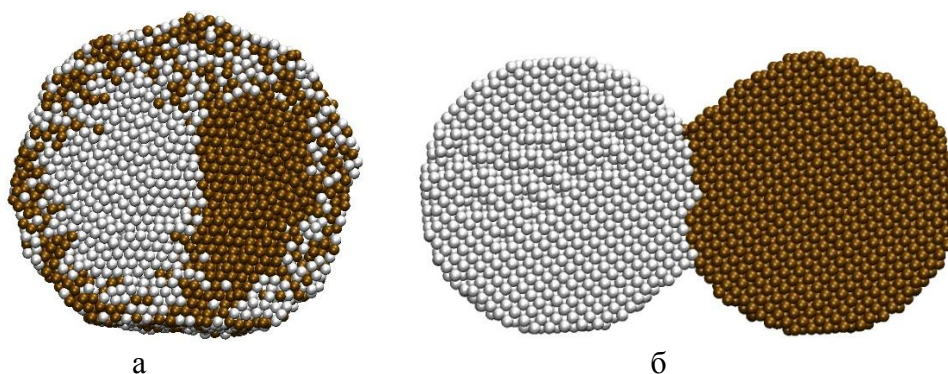


Рисунок 2. МД конфигурации (центральные сечения) твердых наночастиц Au, содержащих 10000 атомов каждая и спекающихся при температурах 1000 К (а) и 300 К (б) в течение 1 мкс. Для наблюдения самодиффузии атомы, относящиеся к разным родительским наночастицам, представлены разными оттенками

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0817-2020-0007 и в рамках государственного задания ИСМАН (тема 45.5) (закономерности и механизмы коалесценции и спекания).

Литература

1. Samsonov V.M., Alymov M.I., Talyzin I.V., Vasilyev S.A. // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1352 (1). P. 012044.
2. Самсонов В.М., Талызин И.В., Васильев С.А., Алымов М.И. // Доклады академии наук. 2019. Т. 489. № 5. С. 465.
3. Самсонов В.М., Талызин И.В., Васильев С.А., Алымов М.И. // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 5. С. 618.
4. Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G. // J. Mater. Res. 1989. Vol. 4. Pp. 102.
5. Pan H., Ko S.H., Grigoropoulos C.P. // Appl. Phys. A. 2008. Vol. 90. Pp. 247.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО МАРШРУТА КОНТРОЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ МИКРОСТРУКТУР СВЧ МОНОЛИТНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

Селезнёв Б.И.¹, Драгутъ М.В.^{1, 2}, Смирнов Ю.Ю.²

*¹Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
Великий Новгород, Россия*

*²АО «ОКБ-Планета», Великий Новгород, Россия
dragutmv@okbplaneta.ru*

СВЧ монолитные интегральные схемы (МИС), в настоящее время являются основным типом электронной компонентной базы современной радиоэлектронной и телекоммуникационной аппаратуры. Разработка технологии изготовления СВЧ МИС – сложная научно-практическая задача, включающая в себя ряд направлений работы [1]. Одним из основных инструментов экспериментальных исследований по созданию СВЧ МИС является комплекс контрольно-измерительных операций, которые проводятся многократно на разных этапах технологического процесса постростовой обработки полупроводниковых гетероструктур. Количество отдельных технологических операций при изготовлении СВЧ МИС на основе гетероструктур A^3B^5 обычно превышает 100 единиц. Это обстоятельство, а также специфика технологии СВЧ МИС определяют очень большую сложность разработки, организации и методологического обеспечения мероприятий по исследованию параметров формируемых микро- и наноструктур в достаточном объёме. Поэтому работа по созданию эффективного комплекса контрольно-измерительных операций, интегрированного в процесс постростовой обработки эпитаксиальных структур при изготовлении СВЧ МИС, актуальна и имеет большую научную и практическую важность.

Задачами комплекса контрольно-измерительных операций и мероприятий при изготовлении СВЧ МИС являются:

- а) определение и контроль стабильности технологического процесса;
- б) мониторинг и оптимизация выделенных технологических операций;
- в) оценка качества исходного материала, т.к. полноценный входной контроль исходных гетероструктур соединений A^3B^5 неразрушающими методами фактически не осуществим;
- г) подтверждение заданного качественного и технического уровня пластины (партии пластин) путём измерения статических и СВЧ-параметров специальных тестовых структур (ТС) активных и пассивных элементов.

Основной традиционный метод решения указанных задач, заключается в использовании ТС, которые, учитывая их достаточно большое требуемое количество, объединяются в специальные тестовые модули (ТМ), в количестве нескольких десятков штук, располагаемые по всей площади пластины, что даёт возможность, производить исследование

равномерности контролируемых параметров. Для повышения эффективности такого подхода в состав ТМ, в обязательном порядке, должны входить ТС позволяющие осуществлять:

- исследование и контроль параметров отдельных слоёв, переходов, границ раздела;
- измерение статических и СВЧ-параметров отдельных активных и пассивных элементов МИС;
- экспресс контроль качества выделенных технологических операций (например, совмещения, различных видов травления и т.д.).

При создании СВЧ МИС для микропрофилирования широко используются различные виды жидкостного (изотропное, селективное) и сухого (плазмохимическое, ионное и т.д.) травления, динамику и результат которого необходимо контролировать при помощи специальных ТС.

Фотография разработанного, в соответствии с этими положениями и созданного при производстве СВЧ МИС, ТМ приведена на рисунке 1.

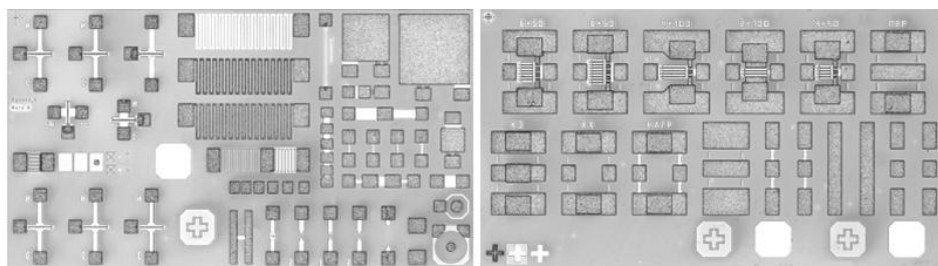


Рисунок 1. Фотография разработанного ТМ

Главный недостаток такого подхода заключается в возможности применения, по сути, только зондовых методов анализа и измерения параметров, что существенно сокращает набор методов для исследования полученных микро- и наноструктур. Использование отдельных тестовых пластин, позволяет существенно расширить набор доступных методов. В этом случае появляется возможность проведения исследований при помощи методов: растровой электронной микроскопии, эллипсометрии и т.д. Кроме того, использование тестовых пластин позволяет получать информацию о текущем состоянии технологического процесса в случае неритмичного выпуска СВЧ МИС.

В ходе работы были сформулированы принципы организации контрольно-измерительных (исследовательских) мероприятий при изготовлении СВЧ МИС на основе эпитаксиальных структур A^3B^5 . Было установлено, что совместное использование двух методологических приёмов, основанных на использовании набора ТС и отдельных тестовых пластин, позволяет существенно расширить набор применимых методов анализа, что позволяет повысить их эффективность.

Литература

1. М Драгутъ.В., Селезнёв Б.И., Усик Д.А., Смирнов Ю.Ю. Разработка технологии монолитных интегральных схем X и Ku частотных диапазонов // Мокеровские чтения. 2020. С. 31-32.

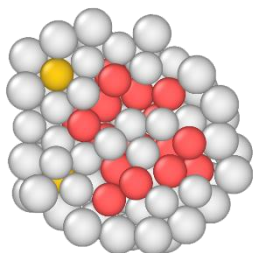
СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

*Сдобняков Н.Ю., Богданов С.С., Мясниченко В.С.,
Соколов Д.Н., Колосов А.Ю., Савина К.Г.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru*

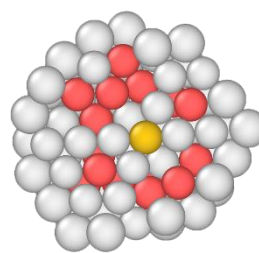
Использование различных методов компьютерного моделирования и сравнение получаемых результатов, в том числе с имеющимися экспериментальными данными, позволяет прогнозировать термодинамические и структурные свойства наночастиц. В данной работе проведено сравнение результатов структурного анализа для биметаллических наночастиц $Co_{100} - Au_{100}$, полученных методом Монте-Карло [1] (рисунок 1 а), а также методом молекулярной динамики (рисунок 1б). Для описания взаимодействия использовался потенциал сильной связи:

$$U = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A \exp \left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) - \left[\sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \right\},$$

где количественные значения параметров потенциала и их физический смысл представлены в [2]. Для идентификации простых фаз: ГЦК, ГПУ, ОЦК и ИК (ядро икосаэдра) мы использовали метод сопоставления полиэдральных шаблонов (polyhedral template matching – PTM) (см. рисунок 1).



а, $E = -3,8578$ эВ/атом



б, $E = -3,8666$ эВ/атом

Рисунок 1. Структурный анализ для биметаллических наночастиц $Co_{100} - Au_{100}$, (показано экваториальное сечение), полученных различными методами при 0 К. Красные атомы – ГПУ (а – 17,5%, б – 18,5%), желтые – ИК ядра (указано число ядер: а – 4, б – 3), белые – нераспознанные

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и РФФИ (проекты № 20-37-70007, № 20-33-90192).

Литература

1. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография. Тверь: ТвГУ. 2018. 176 с.
2. Cleri F., Rosato V. // Physical Review B. 1993. Vol. 48 (1). Pp. 22-33.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ СОЕДИНЕНИЙ $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$

*Синкевич А.И., Семенова Е.М., Ляхова М.Б., Карпенков А.Ю.,
Пастушенков Ю.Г., Ракунов П.А., Дунаева Г.Г.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
semenova.em@tversu.ru*

В квазибинарных соединениях $Y_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ при определенных концентрациях железа реализуется магнитокристаллическая анизотропия (МКА) «ось легкого намагничивания» [22-25]. Экспериментально показано, что незначительные замещения в подрешетке 3d-элемента оказывают сильное влияние не только на величину МКА соединения, но и на ее тип. Основная роль в этом процессе отведена Fe-Co взаимодействию и для того, чтобы при исследовании исключить влияние магнитного момента редкоземельного элемента, рассматривают соединения с иттрием.

Для анализа процессов перемагничивания необходимо иметь информацию о микромагнитных характеристиках соединения к которым например, относится поверхностная плотность энергии доменных границ (γ). Этот параметр необходим при оценке коэрцитивной силы материал и определяется на основе анализа доменной структуры (ДС) поверхности одноосного магнетика.

В работе представлены результаты вычислений поверхностной плотности энергии доменных границ серии квазибинарных соединений $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ в концентрационном интервале, соответствующем одноосному состоянию. Расчеты выполнены методом Боденбергера-Хуберта на основе экспериментальных данных полученных методом магнитно-силовой микроскопии. Методика синтеза сплавов и способ выявления и анализа ДС описаны в работе [2].

Показано, что величина поверхностной плотности энергии доменных границ соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ ($x=0.07-0.5$) в зависимости от относительного содержания железа изменяется в интервале от 8 до 18,67 Дж/м³.

Исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования ТвГУ.

Литература

1. Dianoux A., Rado C., Servant F., Jannot Y., Mazet T. Selection, shaping and thermal analysis of $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ series for magnetocaloric heat conversion // Solid State Phenomena. 2017. Vol. 257. Pp. 68-71.
2. Semenova E.M., Lyakhova M.B., Sinkevich A.I., Karpenkov A.Y., Pastushenkov Y.G. Magnetic domain structure of $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ compounds // IEEE Magnetics Letters. 2020. Vol. 11. ART no. 2501005.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ, РАСТВОРИМОСТЬ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ С УЧАСТИЕМ КОМПОНЕНТОВ БИОТОПЛИВА

*Смирнов А.А., Тойкка М.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
st049810@student.spbu.ru*

Интерес к совмещенным реакционно-массообменным процессам, обусловленный как их практической значимостью для химической технологии, так и необходимостью решения новых фундаментальных проблем химической термодинамики, инициировал экспериментальные и теоретические исследования фазовых равновесий в системах с химическими реакциями [1].

Нерациональное производство биотоплива требует оптимизации всех стадий его получения, а именно процессов синтеза, экстракции и очистки. Это требует знаний физико-химических свойств многокомпонентных гетерогенных систем, включающих реагенты и продукты получения компонентов биотоплива [1].

Рациональный подход к оптимизации технологических процессов определяется возможностями и применением аппарата общей и неравновесной термодинамики в исследовании систем, включающих в себя компоненты биотоплива. При описании разделения компонентов, участвующих в производстве биодизеля, очень важна информация о поведении фазового равновесия жидкость-жидкость [2].

В работе проведено исследование равновесия жидкость-жидкость, растворимости и критических явлений в многокомпонентной расслаивающейся системе уксусная кислота – н-бутанол – н-бутилацетат – вода, и ее тройных и бинарных подсистемах при 55 °С и атмосферном давлении. Фазовое равновесие исследовали методом газовой хроматографии. Растворимость и критика были изучены методом изотермического титрования «Cloud-Point Techniques» [3,4].

Полученные данные о равновесии жидкость-жидкость и растворимости хорошо коррелируют друг с другом. Область гетерогенности оказалась относительно небольшая, что является большим преимуществом для организации производственных процессов. Критическая кривая, проходя через объем тетраэдра, замыкается на ее гранях, принадлежащих двум тройным подсистемам (рисунок 1).

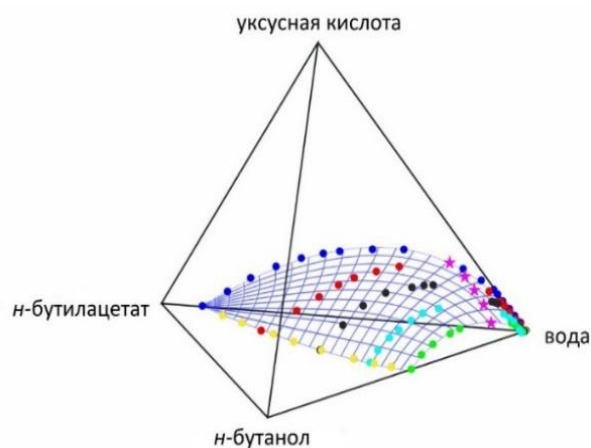


Рисунок 1. Концентрационный тетраэдр составов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10007).

Литература

1. Ali, S. H.; Al-Rashed, O.; Azeez, F. A.; Merchant, S. Q. Potential biofuel additive from renewable sources – Kinetic study of formation of butyl acetate by heterogeneously catalyzed transesterification of ethyl acetate with butanol // *Bioresour. Technol.* 2011. Vol. 102. Pp. 10094-10103.
2. Nandiwale, K. Y.; Galande, N. D.; Bokade, V. V. Process optimization by response surface methodology for transesterification of renewable ethyl acetate to butyl acetate biofuel additive over borated USY zeolite // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. Pp. 17109-17116.
3. A. Samarov, M. Toikka, A. Toikka, Liquid-liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid + n-butanol + n-butyl acetate + water at 308.15 K // *Fluid Phase Equilib.* 2015. Vol. 385. Pp. 129-133.
4. A. Smirnov, A. Sadaeva, K. Podryadova, M. Toikka, Quaternary liquid-liquid equilibrium, solubility and critical states: Acetic acid – n-butanol – n-butyl acetate – water at 318.15 K and atmospheric pressure // *Fluid Phase Equilib.* 2019. Vol. 493. Pp. 102-108.

ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ IN—IN₂O₃ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия
prostreet02@rambler.ru*

Система In—In₂O₃ представляет интерес как источник газообразного оксида In₂O при создании различных нано-материалов методами вакуумного напыления при относительно невысоких температурах. По-видимому, парообразование в системе было целенаправленно исследовано только в двух работах, при этом полученные величины парциальных давлений In₂O (г.) существенно различаются [1, 2].

Термодинамика гетерогенных равновесий конденсированная фаза – насыщенный пар в системе In—In₂O₃ исследована методом высокотемпературной масс-спектрометрии в температурном интервале 1010–1080 К. На основании экспериментальных данных установлен качественный и количественный состав газовой фазы, определены величины парциальных давлений компонентов газовой фазы, вычислены значения общего давления. Полученные данные были использованы для термодинамических расчетов стандартных энтальпий различных гетерофазных и газофазных реакций, происходящих при испарении смесей [In(ж.) + In₂O₃ (тв.)]. Результаты расчетов хорошо согласуются с величинами, полученными нами ранее при исследовании парообразования чистого In₂O₃ в интервале более высоких температур 1400–1610 К. Экстраполяция давлений по найденным температурным зависимостям к промежуточной температуре позволила построить схематическое *p–x*-сечение фазовой диаграммы системы In—In₂O₃ во всем диапазоне составов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00086).

Литература

1. С Щукарев.А., Семенов Г.А., Ратьковский И.А. // Журн. неорган. химии. 1969. № 14. С. 3-10.
2. Valderrama-N J., Jacob K.T. // Thermochim. Acta. 1977. Vol. 21. Pp. 215-224.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $H_2O - FeSO_4$

Соболь О.В.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,

Макеевка, Украина

cluck@mail.ru

Методами термического анализа (циклический термический анализ (ЦТА), дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГ)) исследовались процессы плавления и кристаллизации в системе $H_2O - FeSO_4$. На первом этапе были проведены экспериментальные исследования чистого кристаллогидрата сульфата железа. На рисунке 1 представлены термограммы нагревания (а) и нагревания-охлаждения (б) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Сопоставляя процессы плавления и кристаллизации с процессами дегидратации и гидратации можно говорить о том, что при плавлении ($T_L=64^\circ C$) имеем фактически растворение кристаллогидрата в собственной кристаллизационной воде. Растворение кристаллогидрата сопровождается выпадением осадка дегидрированного вещества.

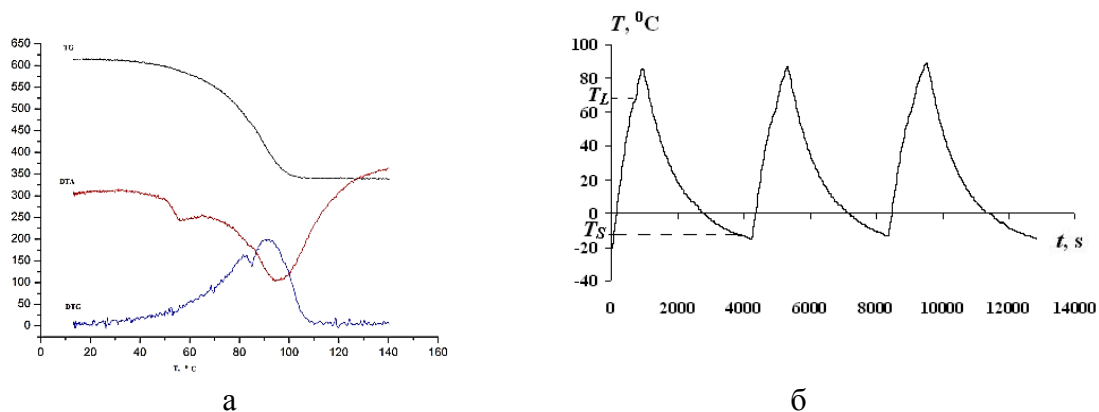


Рисунок 1. Экспериментальные термограммы нагревания (а) и нагревания-охлаждения (б) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, полученные методами термического анализа

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ относится к группе кристаллогидратов, в которых имеются дополнительные молекулы воды кроме тех, которые координированы вокруг металла. Эти добавочные молекулы воды действуют как вторичные цепи, соединенные посредством H -связей, с одной стороны, с молекулами воды, координированными катионом, а с другой стороны – с атомами кислорода анионов. Кристаллогидрат сульфата железа имеет моноклинную сингонию. Ион Fe^{2+} окружен октаэдрически шестью молекулами воды каждый. Эти шесть молекул воды образуют водородные связи с атомами кислорода тетраэдрической сульфатной группы и седьмой молекулой воды, не координированной катионом. Трактровка результатов сводится к тому, что при нагревании и охлаждении изменяется химический состав жидкой фазы за счет

гидратации и дегидратации в собственной кристаллизационной воде. Подобные изменения происходят при полной деструкции гидрата в соответствующих условиях. При частичной дегидратации (в зависимости от температуры, прогрева, скорости нагревания, времени пребывания в жидком состоянии и т.д.) возможно разнообразное содержание гидратов и воды: $nFeSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow (56,7^\circ C) mFeSO_4 \cdot 7H_2O + (n-m)FeSO_4 \cdot 4H_2O + 3(n-m)H_2O$.

На втором этапе изучалась диаграмма состояния $H_2O - FeSO_4$. Эта диаграмма эвтектического типа. Состав эвтектики $c(FeSO_4)=12,9\%$, $T_3=-1,82^\circ C$. В качестве примера на рисунке 2. приведены экспериментальные кривые нагревания-охлаждения, полученные методом ЦТА (а) и ДТА (б) заэвтектического состава.

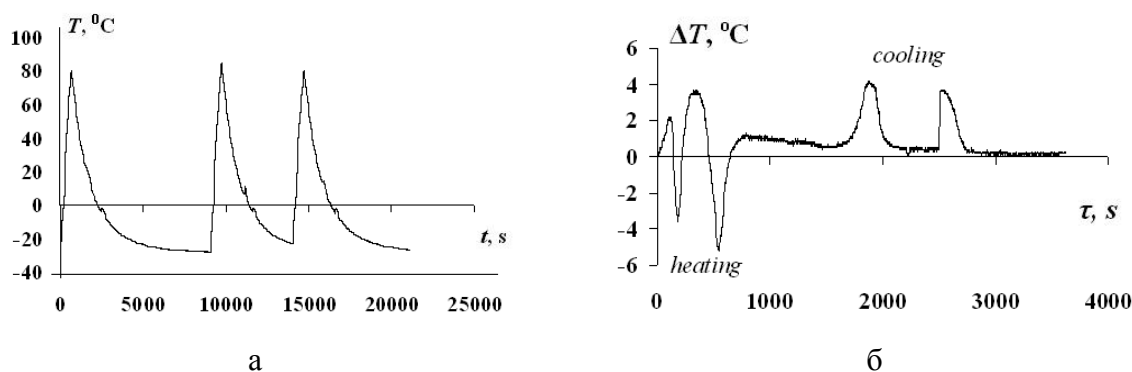


Рисунок 2. Экспериментальные кривые нагревания-охлаждения состава 0,8 вес. % $FeSO_4$ + 0,2 вес. % H_2O

На термограммах в методе ЦТА фиксируются переохлаждения как относительно температуры ликвидус, так и относительно температуры солидус. На ДТА-грамме видно разделение тепловых эффектов: первый относительно температуры ликвидус, второй относительно температуры солидус.

На третьем этапе изучался эвтектический состав. На рисунке 3 показан переход от равновесной кристаллизации (КРК) без переохлаждения относительно температуры плавления, после незначительного перегрева (I), к неравновесно-взрывной (НРВК) с переохлаждением, после значительных перегревов (II).

Данный переход можно трактовать с точки зрения кластерно-коагуляционной модели процесса кристаллизации.

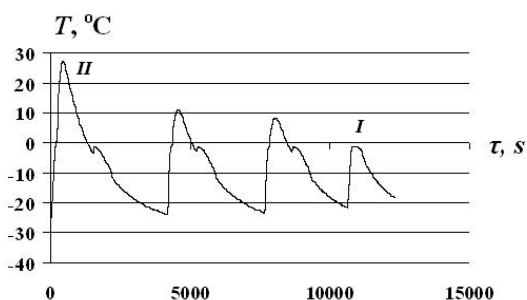


Рисунок 3. Термограммы нагревания-охлаждения эвтектического состава

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СТРУКТУРЕ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК CVD – АЛМАЗА

Тимченко В.И.¹, Сорока В.А.²

¹Донецкий Национальный Университет, Донецк, Украина

²Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,

Макеевка, Украина

vasoroka11@mail.ru

Развитие альтернативных видов энергетики, идет путем поиска компромисса между максимально достижимым КПД устройств, предназначенных для преобразования излучения в другие виды энергии, и стоимостью производства материалов при массовом производстве солнечных элементов при возможно длительном функционировании. Важнейшим требованием к таким преобразователям является устойчивость к агрессивному воздействию внешней среды. С этой точки зрения весьма перспективны фотоприемники, изготовленные на основе алмазных материалов.

Анализ физических характеристик алмазных пленок (АП) показывает, что в них проявляются многие свойства, присущие широкозонным полупроводникам. Они прозрачны в широком оптическом диапазоне, часто устойчивы к температурной деградации. При этом они способны сохранять рабочие параметры в экстремальных условиях: что выражается в том, что пленки не разрушаются под влиянием мощного оптического облучения, сильного электрического поля (напряжение пробоя $\sim 10^7$ кВ/см), импульса тока или высоких температур. Механизмы проводимости тонких алмазных пленок изучались по вольт – амперным характеристикам (ВАХ) при различных плотностях оптического облучения. Электрические свойства пленок резко отличаются от свойств, ожидаемых только при учете известной объемной проводимости, т.к. более эффективны процессы поверхностной проводимости, тем более стимулированные при облучении образцов импульсным монохроматическим потоком фотонов.

Поликристаллические пленки начинают поглощать свет при энергиях квантов в видимой и ближней ИК – области. Это указывает на проявление эффектов с энергиями активации ~ 1 эВ. Природа оптически активных центров, их энергетическое размещение и влияние на перенос заряда до сих пор остается открытым вопросом. Поэтому, для анализа влияния излучения на процессы переноса заряда в АПП необходим источник излучения с непрерывным по спектру и достаточно мощным потоком фотонов. Этим требованиям удовлетворяют тепловые источники излучения – аналоги абсолютно черного тела. На величину потока энергии монохроматического облучения, падающего на образец, влияли параметры источника излучения, а также конструктивные особенности монохроматора и свойства поверхности приемника (т.е. изучаемого образца).

Используемая в работе оптическая система с учетом дисперсии и излучательной способности вольфрама не вносила существенных изменений в спектральное распределение потока фотонов, которую можно рассчитать по закону Планка. На рисунке 1 приведены три кривые

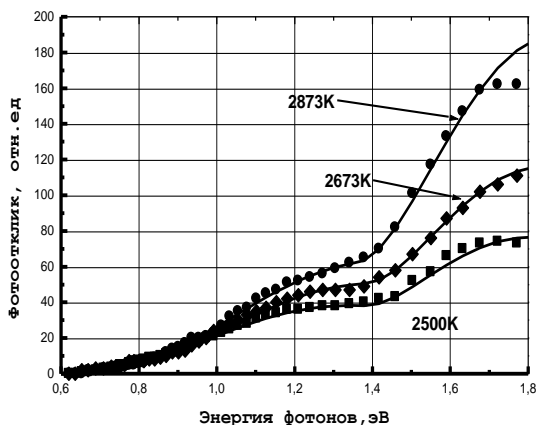


Рисунок 1. Спектральная зависимость фотоотклика АПП

(плотность потока излучения, температура нити накала), что не учитывалось предыдущими исследователями. Из рисунка 1 видно, что с ростом температуры возрастает значение фототока до максимального значения. В длинноволновом диапазоне фототок уменьшается. Отметим, что кривые не симметричны относительно максимума. На участке более коротких волн фототок резко возрастает до максимального значения, а затем в области более длинных волн спад кривой не такой крутой. Таким образом, при известном положении максимума фототока можно определить температуру источника излучения. Этот эффект можно использовать при конструировании широкозонных пирометров и датчиков для определения температуры источников излучения, которые недоступны глазу человека, или же расположены в химически агрессивных средах. На основании вышеизложенного сделаем выводы

1. Метод нестационарной фотопроводимости, при интенсивном облучении длиной волны, на которой излучение не вызывает межзонных переходов в совершенном алмазе, является перспективным для изучения населенности глубоких ловушечных уровней синтетического алмаза. Это прямой метод весьма эффективен, который при комнатной температуре позволяет определить глубину залегания ловушечных уровней.

2. Метод нестационарной фотопроводимости, использованный для алмазных поликристаллических пленок позволяет провести анализ свойств и качества поверхностных слоев алмазных пленок, как в случаях широкозонных материалов.

спектральной зависимости фото-ЭДС для АПП при температурах источника с вольфрамовой нитью накаливания $T = 2053\text{K}$, 2500K , 2823K . Видно, что максимальное значение фотоотклика смещается в сторону более коротких волн с повышением температуры источника облучения. Анализ спектральной зависимости фото-ЭДС, можно считать, что положение максимума фотоотклика зависит от характеристики образца (в частности, от коэффициента поглощения), и от характеристики самого источника излучения

РАСЧЕТ ГЛУБИНЫ РЕАКЦИИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНОГО ДИАЗОАМИНОСОЧЕТАНИЯ В СИНТЕЗЕ ПОЛИАЗОКРАСИТЕЛЕЙ

*Сохина С.И., Шевченко О.Н., Селютин Ю.В., Муконина Е.В.
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
Макеевка, Украина
sochina6969@mail.ru*

Предложенный метод получения полиазокрасителей (ПАЗ), исходя из аминопроизводных полистирола, через реакцию полимераналогичного диазоаминосочетания позволяет сообщить окраску такому трудно окрашиваемому полимеру как полистирол и его сополимеры.

Введение хромофорной азогруппы в цепи полистирола осуществляется через более стойкие формы диазосоставляющей – линейные политриазены (ПТР). В реакции в качестве амина-стабилизатора использовали гомополимеры и сополимеры п- и м-аминостиролов со стиролом, микроструктуры макромолекул которых изучены были нами ранее [1].

В качестве диазокатионов применяли диазотированные ароматические амины с различными заместителями в бензольном кольце арилов:

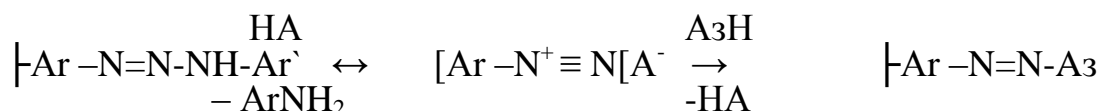
R: м-, п-NO₂; о-, м-, п-Cl; о-, м-, п-CH₃; о-, м-, п-OCH₃.

Расщепление триазеновой группировки в ПТР с последующим азосочетанием проводили в среде ледяной уксусной кислоты при температуре 343 – 353 К, а в качестве азосоставляющей использовали нафтолы, ароматические амины, азотолы. Идентификацию ПТР и ПАЗ проводили по ИК-спектрам.

Расчет количества триазеновых звеньев в линейных ПТР (Z_R) проводили на основании содержания азота в исходных сополимерах (N_{пол.}), после их модификации (N_R'), в аминостирольном звене (N_{мон} – 11,76%) и в триазеновом звене (N_R''):

$$Z_R = (N_{R'}' - N_{пол.}) / (N_{R'}' - N_{мон})$$

ПТР в кислой среде расщепляются по связи –NH-N= триазеновой цепи с образованием диазосоединений, способных реагировать со специально добавленными азосоставляющими Аз-Н.



Глубину линейного полимераналогичного диазоаминосочетания (α_R) рассчитывали, как отношение доли триазеновых группировок в линейном политриазене к доле аминостирольных звеньев в аминополимере:

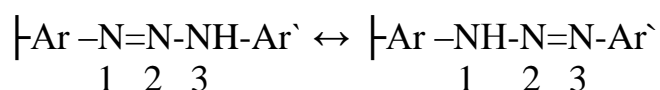
$$\alpha_R = (Z_R - N_{пол.}) 100 / N_{пол.}$$

При этом глубина полимераналогичного диазоаминосочетания уменьшается и тем значительнее, чем ниже в сополимерах содержание NH₂ – групп (в 1,5 – 2 раза для сополимеров п-аминостирола; в 1,6 – 3 раза – для сополимеров м-изомера).

Более низкие значения α_R в ряду м-аминополимеров по сравнению с рядом п-изомеров можно объяснить меньшей доступностью аминогруппы макромолекул сополимеров м-аминостирола, как и самого гомополимера за счет более свернутой структуры их макроцепей.

Кроме того, монотонное снижение α_R обеих серий сополимеров при переходе от электроноакцепторных к электронодонорным заместителям в диазокатионе (п-NO₂...п-ОСН₃) согласуется с общими представлениями о реакционной способности диазокатионов.

Вследствие достаточной подвижности иминного водорода в триазеновой группировке линейные политриазены способны к прототропным превращениям вида:



Положение равновесия определяется соотношением электронных плотностей на азотных атомах 1 и 3, зависящих от природы и места заместителей R в арильных остатках Ar и Ar`.

Состояние прототропного равновесия, т.е. таутомерных форм ПТР зависящее от природы радикала R изучали методом ПМР-спектроскопии при частоте 80 мГц.

Так, при распаде ПТР с R = п-ОСН₃ в реакционной смеси присутствуют приблизительно равные количества п-анизида и анизола (46,9 и 53,1%), тогда как в тех же принятых условиях для ПТР с NO₂ – группой (R – о-, м- NO₂) количество соответствующего нитроанилина возрастает до 100%, а нитробензола – падает до 0%.

При этом наблюдается тенденция к росту содержания амина симбатно повышению значения σ -констант Гаммета заместителя и снижение рКа основности в ряду:

R	п-ОСН ₃	<	H	<	м- NO ₂
σ	-0,27		0		+ 0,71
pKa	5,29		4,58		2,50
C, %	46,9 и		58,3		100

Изучение прототропного равновесия в линейных политриазенах показало, что образование высокомолекулярного красителя в основном зависит от природы и положения заместителя в диазокатионе.

Литература

1. Сохина С.И., Максимов Н.Ю. Микроструктуры сополимеров на основе стирола в синтезе полимеров с заданными свойствами // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. 2019. № 1(135). С. 81-84.

ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ ТИОМОЧЕВИНО–ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА НА ПОТЕНЦИАЛ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА И КИНЕТИКУ ЕГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ

Старовойтов А.В., Луцик В.И., Чурсанов Ю.В.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

AVStarovoytov7@yandex.ru

Извлечение золота из природного сырья и технологических отходов довольно часто осуществляют гидрометаллургическими методами, из которых главное место, несомненно, занимает цианирование [1]. Основным недостатком цианидной технологии является высокая токсичность. Поиск эффективных бесцианидных составов выявил эффект ускорения процесса перехода золота в раствор при условиях, в которых возможно образование комплексов золота с разнородными лигандами [2]. Работа посвящена исследованию процесса растворения золота в присутствии пар реагентов, способных выступать лигандами в комплексах с ионами Au^+ .

Методом вращающегося диска изучена кинетика растворения золота в водных растворах, в присутствии тиомочевины, тиосульфата натрия и окислителя – комплекс ионов железа(III) с этилендиаминтетраацетатом ($[\text{FeЭДТА}^-]$). Концентрация окислителя выбрана такой, чтобы он был в избытке. Удельную скорость растворения золота (W , моль/(дм²·с)) рассчитывали по количеству металла, переходящего в раствор за единицу времени с единицы площади поверхности диска. Концентрацию золота в растворе определяли фотометрически по поглощению комплекса Au^+ с тиокетоном Михлера.

Определена зависимость скорости растворения золота от природы лигандообразующих реагентов (рисунок 1). Видно, что в присутствии в растворе только тиомочевины или только тиосульфат-ионов (рисунок 1, а) скорость перехода золота в раствор незначительна. Сложение этих двух скоростей дает ожидаемую зависимость, отражаемую нижней кривой на рисунке 1б. Однако зависимость, полученная экспериментально при совместном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов, характеризуется значительно более высокими величинами скорости растворения (верхняя кривая на рисунке 1, б). При соотношении молярных концентраций $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]:[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ равном 1:1 наблюдаемое значение скорости растворения более чем в 30 раз превышает ожидаемую величину (нижняя кривая на рисунке 1б).

Наблюдаемое увеличение скорости растворения золота при одновременном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов может быть обусловлено образованием более прочных гетеролигандных комплексов золота (по сравнению с гомолигандными). Увеличение прочности комплекса золота должно приводить к снижению его

окислительно-восстановительного потенциала из-за снижения концентрации ионов Au^+ [3].

потенциала из-за снижения

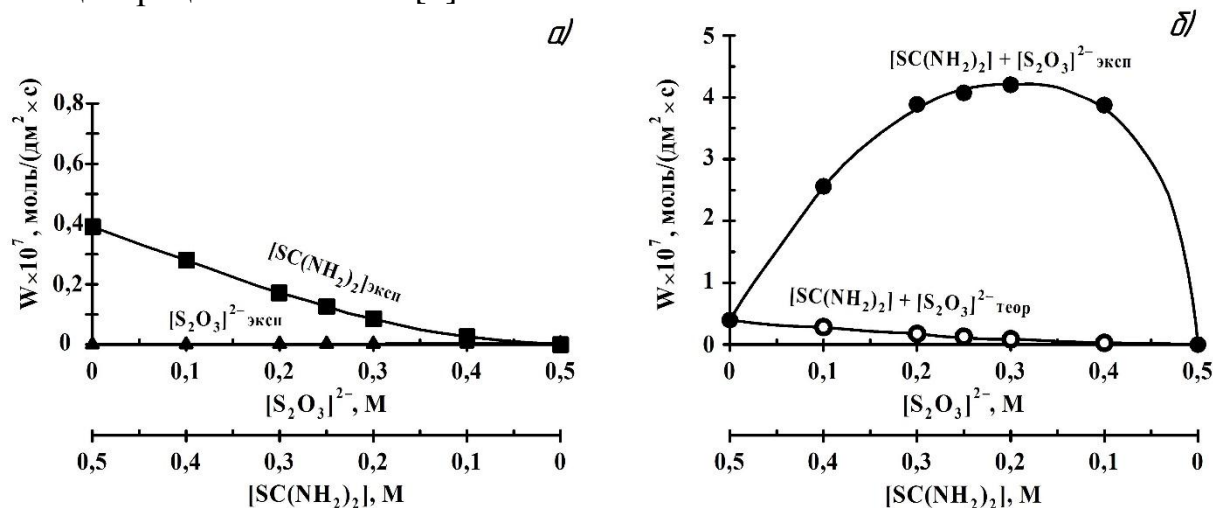


Рисунок 1. Зависимость скорости растворения золота от концентрации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ при их раздельном (а) и совместном (б) присутствии при $[\text{FeЭДТА}] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

Проведена оценка влияния комплексообразования Au^+ с лигандами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ на величину электродного потенциала золота. Измерение потенциала золотого электрода проводили относительно насыщенного хлорсеребряного электрода при 298 К в изомолярных растворах, содержащих один вид лигандов и одновременно оба при их равных количествах. Полученные значения потенциалов (ϕ) пересчитаны относительно шкалы стандартного водородного электрода и представлены в таблице:

Условия	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$	$[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25 \text{ M}$	$[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] + [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$
ϕ , В отн. СВЭ	0,145	0,066	0,003

Они показывают, что одновременное присутствие в растворе двух видов лигандов снижает электродный потенциал золота в большей степени, чем в условиях, при которых возможно образование комплексов золота только с одним из видов лигандов. Это подтверждает более высокую прочность смешаннолигандных комплексов золота в рассматриваемом случае.

Литература

1. Фазлуллин М.И. Кучное выщелачивание благородных металлов. М.: Изд-во Академии горных наук. 2001. 647 с.
2. Yang X., Moats M.S., Miller J.D., Wang X., Shi X., Xu H. Thiourea-thiocyanate leaching system for gold // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 106. Pp. 58-63.
3. Чугаев Л.В., Масленицкий И.Н., Борбат В.Ф. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия. 1987. 432 с.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РЕАКЦИЯХ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

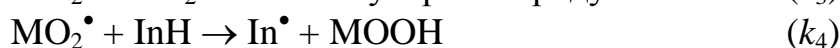
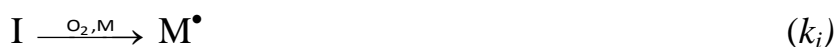
Степанова А.М., Леднев С.Н.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,

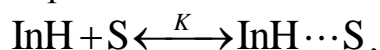
Ярославль, Россия

silverpoint07@gmail.com

Механизм окисления большинства непредельных органических соединений (М), ингибированного ароматическими фенолами или аминами (InH), включает следующие основные элементарные стадии (в условиях избытка кислорода, когда $[MO_2^\bullet] \gg [M^\bullet]$) [1, 2]:



Известно, что эффективность ингибирующего действия антиоксидантов в значительной степени может зависеть от полярности среды, одна из форм проявлений которой – комплексообразование молекул ингибитора с полярными молекулами растворителя (S) или субстрата окисления посредством водородной связи:



где K – константа комплексообразования.

Равновесие в такой системе достигается очень быстро [2]. При этом активность комплексов значительно ниже, чем свободных молекул InH, поскольку для того, чтобы такой комплекс вступил в реакцию с пероксидным радикалом, необходимо затратить дополнительную энергию на десольватацию и освобождение реакционного центра. Поскольку доля свободных (активных) молекул ингибитора меньше $[InH_0]$, эффективность InH при окислении винильных соединений значительно ниже, чем в углеводородах за счет собственной полярности субстрата.

В работе проведена серия экспериментов по ингибированному ароматическими аминами окислению метилметакрилата в среде растворителей различной полярности (ацетонитрил, диметилсульфоксид, нитробензол, бензонитрил). Дополнительно полярность среды варьировалась путем разбавления каждого из растворителей хлорбензолом (химически инертен по отношению к субстратам и ингибиторам). Константы скорости реакций (2) и (4) были определены методом высокочувствительной микроволнометрии. В серии предварительных

опытов показано, что ароматические амины тормозят процесс окисления метилметакрилата, при этом скорость его ингибированного окисления не зависит от парциального давления кислорода в диапазоне $(0,2 - 1,0) \cdot 10^5$ Па, что согласуется с обрывом цепей окисления по реакции (4).

Обнаружено, что с ростом концентрации полярного растворителя эффективные значения константы скорости ингибирования падают. Этот эффект может быть объяснен специфической сольватацией за счет образования межмолекулярных связей между молекулами растворителя и ингибитора. Значения констант комплексообразования были определены из кинетических данных по уравнению:

$$k_{4(\text{эксп})} = \frac{k_4}{1 + K[S]}$$

Показано, что наибольшие значения K достигаются в случае комплексов с бензонитрилом, а значения K , полученные для комплексов ацетонитрила и нитробензола, оказались достаточно близки между собой. Обнаружено, что значения истинных констант скорости ингибирования для каждой пары субстрат-ингибитор в различных растворителях не одинаковы. Вероятно, помимо специфической сольватации в исследуемых системах происходят и взаимодействия другой природы, изучение которых требует проведения дальнейших экспериментов.

Литература

1. Плисс Е.М., Русаков А.И., Мендкович А.С., Сирик А.В. Эффекты сольватации в жидкофазных реакциях нейтральных и отрицательно заряженных парамагнитных частиц. М.: Мир, 2012. 251 с.
2. Плисс Е.М., Сафиуллин Р.Б., Злотский С.С. Ингибированное окисление непредельных соединений. Кинетика, механизм, связь структуры с реакционной способностью. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012. 140 с.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК НОСИТЕЛИ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ

*Степачёва А.А.¹, Рудь Д.В.¹, Дмитриева А.А.²,
Щипанская Е.О.², Сульман М.Г.¹*

¹*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*

²*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

a.a.stepacheva@mail.ru

Неуклонно растущий спрос на моторное топливо приводит к тенденции замены ископаемого топлива альтернативными экологически чистыми энергетическими ресурсами, например биомассой. Несмотря на высокое цетановое число, существующие жидкие топлива из биомассы (в том числе бионефть и биодизель) не соответствуют топливным стандартам и требуют дополнительной модификации, включающей удаление кислорода и изомеризацию полученных углеводородов в присутствии водорода (так называемые процессы гидроочистки) [1]. Деоксигенирование карбоновых кислот и фенолов является одной из широко изученных реакций гидроочистки. Современные тенденции деоксигенирования сосредоточены на поиске новых высокоактивных катализаторов. Различные гетерогенные катализаторы широко используются при деоксигенировании жирных кислот (сульфидированные Ni(Co)-Mo/Al₂O₃ [2], Ni/C [3], Pd/C [4]) и соединений био-нефти (сульфидированные Ni(Co)-Mo/Al₂O₃ [5], Ru/C [6], Ni/SiO₂ [7], Pd/H-ZSM-5 [8], Re/ZrO₂ [9]). Недавно мы также сообщили об активности катализаторов Pd [10] и Ni [11] на основе сверхсшитого полистирола (СПС). Для деоксигенирования важную роль играет структура катализатора и наличие дополнительных активных центров (например, кислотных). Кислотные участки важны для крекинга/изомеризации углеводородов, полученных после удаления кислорода.

В данной работе предложены новые Ni-содержащие катализаторы, сочетающие в себе высокую пористость и площадь поверхности жестких полимеров и высокую кислотность оксида кремния. Модифицированные носители были получены с использованием нефункционализированного СПС (MN-270) и СПС с трет-аминогруппами (MN-100). В качестве предшественников поверхностного модификатора (оксида кремния) использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС) и аминопропилтриэтоксисилан (АПТЕС). Модификацию поверхности полимера проводили методом гидролитического осаждения в перегретой воде. Испытания полученных катализаторов проводились при деоксигенировании модельных соединений (стеариновой кислоты и гваякола) в среде сверхкритического гексана.

Анализ катализаторов показал, что образование фазы оксида кремния происходит во всех случаях. Однако MN-100 обеспечивает его лучшее распределение за счет ковалентного связывания между трет-

аминогруппами на поверхности полимера и прекурсором кремния. Использование ТЭОС в качестве прекурсора показало более высокую кислотность полученного катализатора. Синтезированные бифункциональные катализаторы показали высокую активность в деоксигенировании модельных соединений, обеспечивающую более 90% конверсии исходного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10061) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-08-00318).

Литература

1. Peralta-Ruiz Y., Obregon L.G., Gonzalez-Delgado A.D. // Chem. Eng. Trans. 2018. Vol. 70. Pp. 1045-1050.
2. Santillan-Jimenez E., Morgan T., Shoup J., Harman-Ware A.E., Crocker M. // Catal. Today. 2014. Vol. 237. Pp. 136-144.
3. Hachemi I., Jenistova K., Maki-Arvela P., Kumar N., Eranen K., Hemming J., Murzin D. // Catal. Sci. Technol. 2016. Vol. 6. Pp. 1476-1487.
4. de Sousa F.P., Cardoso P.C.C. // Fuel Proces. Technol. 2016. Vol. 143. Pp. 35-42.
5. Elliott D.C., Baker E.G. Pacific Northwest Lab. 1984.
6. Szczyglewska P., Feliczak-Guzik A., Nowak I. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. Vol. 293. no 109771.
7. Broglia F., Rimoldi L., Meroni D., De Vecchi S., Morbidelli M., Ardizzone S. // Fuel. 2019. Vol. 243. Pp. 501-508.
8. Gao D., Schweitzer C., Hwang H.T., Varma A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53. Pp. 18658-18667.
9. Ruiz P.E., Leiva K., Garcia R., Reyes P., Fierro J.L.G., Escalona N. // Appl. Catal. A-Gen. 2010. Vol. 384. Pp. 78-83.
10. Sapunov V.N., Stepacheva A.A., Sulman E.M., Wärnå J., Mäki-Arvela P., Sulman M.G., Sidorov A.I., Stein B.D., Murzin D., Matveeva V.G. // J. Ind. Eng. Chem. 2017. Vol. 46. Pp. 426-435.
11. Stepacheva A.A., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. // Chem. Eng. Technol. 2019. Vol. 42 (4). Pp. 780-787.

ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИБЕНЗОТИОФЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*Степачёва А.А., Якубенко К.В., Дроздова Д.И.,
Монжаренко М.А., Гавриленко А.В., Сульман М.Г.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
a.a.stepacheva@mail.ru*

Конверсия тяжелых углеводородов, в частности полиароматических, является одной из основных задач в нефтяной, угольной и биотопливной промышленности. Высокое содержание полиароматических веществ в тяжелых фракциях нефти делает ее топливные свойства непригодными для использования в двигателях из-за высокой температуры кипения, высокой вязкости и низкого цетанового числа [1]. В настоящее время гидроконверсия является одним из подходов, широко используемых для переработки нефтяных фракций, содержащих полиароматические и гетероциклические углеводороды, с получением легких ароматических углеводородов [2].

Превращение полиароматических соединений может быть осуществлено путем гидрирования или гидрокрекинга [3]. Оба этих процесса характеризуются высоким расходом водорода, что снижает целесообразность конверсии тяжелой нефти [4]. С целью минимизации расхода водорода успешно могут быть использованы сверхкритические подходы. Сверхкритические растворители, такие как вода [5], тетралин [6], гексан и додекан [7] могут служить донорами атомарного водорода. Исследования показывают, что применение сверхкритических растворителей, помимо высокой конверсии исходного сырья, приводит к снижению вязкости и плотности получаемого продукта, а также предотвращает закоксовывание катализаторов [6].

В данной работе изучено влияние сверхкритического растворителя на каталитическую конверсию дибензотиофена с целью получения жидких углеводородов. Учитывая существующие недостатки катализаторов гидроконверсии, нами были разработаны новые каталитические системы с высокой площадью поверхности и жесткой структурой сверхсшитых полимеров и активной фазой на основе оксида металла [8].

Для конверсии дибензотиофена использовались различные растворители (метанол, пропанол-2, гексан, бензол) в сверхкритическом состоянии. Реакция протекала как в водородной, так и в инертной атмосфере. Эксперименты показали, что использование сверхкритических растворителей значительно снижает расход водорода. Водород, в данном случае, в основном участвовал в гидрировании полиароматических и моноароматических соединений, образующихся при крекинге. Анализ жидкой фазы после реакции показал преимущественное образование моноароматических и ненасыщенных алифатических соединений

(рисунок 1). Анализ газовой фазы показал образование сероводорода, метана и этилена.

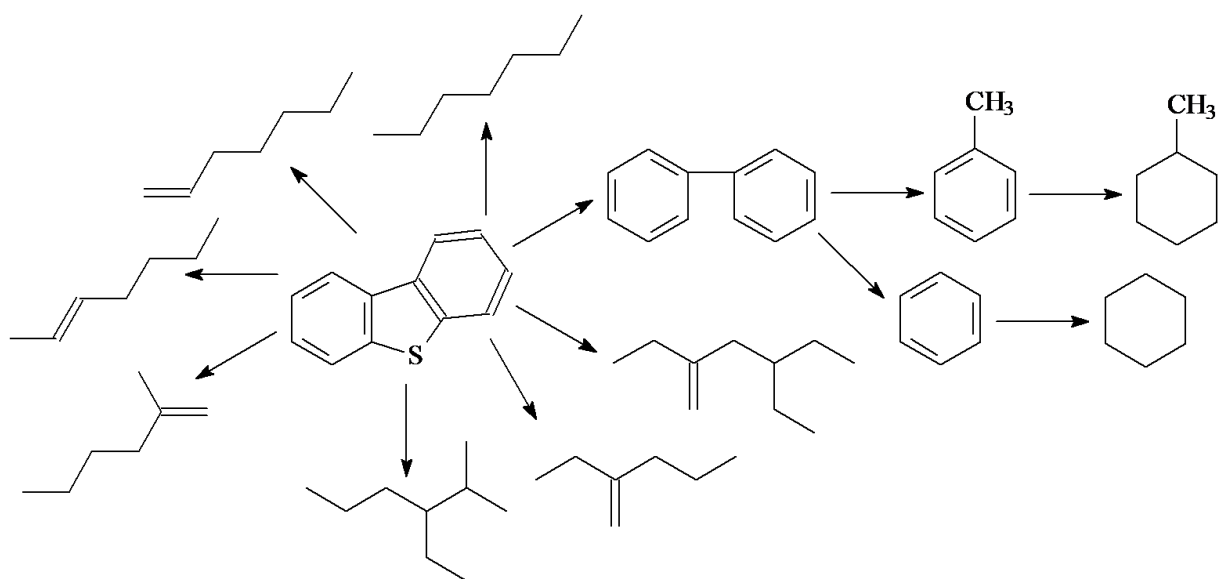


Рисунок 1. Пути конверсии дибензотиофена в сверхкритических растворителях

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10061) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-08-00080).

Литература

1. Rada M.R., Rashidi A., Vafajoo L., Rashtchi M. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. Vol. 20. Pp. 4298-4303.
2. Oh Y., Noh H., Park H., Han H., Nguyen T.-B., Lee J.K. // Catal. Today. 2020. Vol. 352. Pp. 329-336.
3. Alshareef A.H. // En. Fuel. 2020. Vol. 34. Pp. 16-30.
4. Álvarez P., Browning B., Jansen T., Lacroix M., Geantet C., Pitault I., Tayakout-Fayolle M. // Fuel Proc. Technol. 2019. Vol. 185. Pp. 68-78.
5. Yeletsky P.M., Reina T.R., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Gerasimov E.Yu., Zaikina O.O., Bermúdez J.M., Arcelus-Arrillaga P., Yakovlev V.A., Millan M. // Catal. Today. 2019. Vol. 329. Pp. 197-205.
6. Kim D.-W., Jeon P.R., Moon S., Lee C.-H. // En. Convers. Manage. 2018. Vol. 161. Pp. 234-242.
7. Viet T.T., Lee J.-H., Ryu J.W., Ahn I.-S., Lee C.-H. // Fuel. 2012. Vol. 94. Pp. 556-562.
8. Stepacheva A.A., Markova M.E., Manaenkov O.V., Gavrilenko A.V., Sidorov A.I., Sulman M.G., Kosivtsov Yu.Yu., Matveeva V.G., Sulman E.M. // Rus. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. Pp. 721-730.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

Тимофеева Е.В., Русакова Н.П., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия,
bezlepkina.elizaweta@yandex.ru

Бензолзамещенные углеводороды имеют обширное применение в получении различных лекарственных препаратов, синтетических материалов, красителей и применяются на многих химических производствах. Тем не менее, несмотря на высокую активность использования бензолзамещенных, их электронное строение изучено недостаточно. Прогнозирование свойств электронной плотности ($\rho(r)$) соединений бензола тесно связано с квантовохимическим исследованием. Целью работы стало получение интегральных электронных характеристик групп и построение качественной шкалы групповых электроотрицательностей монозамещенных бензола. Заместителями взяты функциональные группы $-\text{OH}$ (фенол), $-\text{CH}_3$ (толуол), $-\text{COOH}$ (бензойная кислота), $-\text{SH}$ (тиофенол), $-\text{NH}_2$ (анилин) и атомы галогенового ряда: $-\text{Cl}$ (хлорбензол), $-\text{F}$ (фторбензол); общая формула соединений $\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$, где $R =$

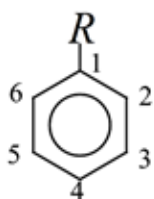


Рисунок. Общая структурная формула $\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$, где $R = \text{OH}$, CH_3 , COOH , SH , Cl , F , NH_2 ; показана нумерация атомов углерода ароматического кольца

OH , CH_3 , COOH , SH , Cl , F , NH_2 (рисунок). Анализ

распределения $\rho(r)$ в молекулах позволит оценить влияние заместителей на электронные параметры C и CH

ароматического кольца. Геометрия рассмотренных молекул оптимизирована с использованием функционала B3LYP в программе Gaussian 03 [1]. Заряды и объемы атомов вычислены в постулатах «квантовой теории атомов в молекулах» [2] в пакете AIMALL [3], суммированы в параметры групп ($q(R)$, $V(R)$) и сведены в таблицу. Групповые характеристики бензола и некоторых его производных ранее представлены в работах [4-6].

Электронодонорными свойствами по отношению к ароматическому кольцу обладают группы SH и CH_3 . Их заряд положителен (Таблица), что является следствием оттока доли их $\rho(r)$ в атомный бассейн соседнего C (тиофенол) и в сопряженную систему цикла, распределяясь по бассейнам CH (толуол). При этом $q(\text{C})$, $q(\text{C}_6\text{H}_5)$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH}$ и $q(\text{CH})$, $q(\text{C}_6\text{H}_5)$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ становятся отрицательными. Таким образом в этих соединениях C_6H_5 выступает акцептором $\rho(r)$. В остальных молекулах функциональные фрагменты OH , COOH , Cl , F и NH_2 стягивают $\rho(r)$ с ароматического кольца в свои атомные бассейны и понижают их $q(R)$, а величина $q(\text{CH})$ становится положительной.

Симметричность распределения $q(\text{CH})$ и $V(\text{CH})$ (Таблица) по бензольному кольцу в $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-F}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ определена

симметрией молекул (C_{2v}). В соединениях C_6H_5-SH , C_6H_5-OH и C_6H_5-COOH получена асимметричность $q(CH)$ и $V(CH)$ групп, находящихся по отношению к заместителям в идентичных положениях.

Таблица. Заряды ($q(R)$) и объемы ($V(R)$) групп в C_6H_5-R , где $R = OH, CH_3, COOH, SH, Cl, F, NH_2$

C_6H_5-R	R	1C	2CH	3CH	4CH	5CH	6CH
$q(R)$, в а.е							
C_6H_5-SH	0,065	-0,138	0,022	0,015	0,006	0,012	0,019
C_6H_5-OH	-0,555	0,513	0,035	0,012	0,001	0,012	-0,017
$C_6H_5-CH_3$	0,042	0,002	-0,017	-0,003	-0,003	-0,003	-0,017
C_6H_5-COOH	-0,158	-0,005	0,050	0,017	0,014	0,020	0,062
C_6H_5-Cl	-0,245	0,071	0,060	0,020	0,014	0,020	0,060
C_6H_5-F	-0,670	0,505	0,055	0,022	0,012	0,022	0,055
$C_6H_5-NH_2$	-0,350	0,388	-0,018	0,003	-0,009	0,003	-0,018
$V(R)$, Å ³							
C_6H_5-SH	38,2	10,9	19,5	19,7	19,9	19,7	19,5
C_6H_5-OH	21,6	8,9	19,6	19,7	20,0	19,7	19,9
$C_6H_5-CH_3$	32,6	10,4	19,8	19,9	20,0	19,9	19,8
C_6H_5-COOH	46,7	10,8	18,7	19,7	19,6	19,7	18,7
C_6H_5-Cl	32,4	10,3	19,2	19,6	19,8	19,6	19,2
C_6H_5-F	16,5	9,2	19,5	19,6	19,9	19,6	19,5
$C_6H_5-NH_2$	27,1	9,1	20,0	19,7	20,2	19,7	20,0

Сопоставлением зарядов функциональных групп и бензольного кольца (таблица) получено неравенство:

$$q(SH) > q(CH_3) > q(C_6H_5) > q(COOH) > q(Cl) > q(NH_2) > q(OH) > q(F),$$

исходя из которого общая для бензолзамещенных качественная шкала групповых электроотрицательностей $\chi(R)$ имеет вид:

$$\chi(SH) < \chi(CH_3) < \chi(C_6H_5) < \chi(COOH) < \chi(Cl) < \chi(NH_2) < \chi(OH) < \chi(F).$$

Общая шкала $\chi(R)$ показывает атомные бассейны Cl, NH_2 , OH и F проявляющими наиболее сильное индуктивное влияние на ароматическую систему

Литература

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
3. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2011. (<http://aim.tkgristmill.com>.)
4. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖСХ. 2020. Т. 61. № 12. С. 1951-1957.
5. Русакова Н.П., Завьялова А.Г., Туровцев В.В., Третьяков С.А., Федина Ю.А., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 4 (38). С. 14-25.
6. Русакова Н.П., Курочкин Г.А., Софронова Ю.И., Туровцев В.В. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2020. № 2 (40). С. 53-61.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ БИФЕРМЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДОРЕДУКТАЗ

*Тихонов Б.Б., Стадольникова П.Ю., Сидоров А.И.
Тверской государственной технической университет, Тверь, Россия
tiboris@yandex.ru*

Биферментные системы на основе 2 ферментов класса оксидоредуктаз – пероксидазы хрена (HRP, К.Ф. 1.11.1.7) и глюкозооксидазы (GOx, К.Ф. 1.1.3.4) широко используются в лабораторной практике для определения концентрации глюкозы и органических загрязнителей, а также в текстильной промышленности для отбеливания тканей [1]. Действие системы основано на образовании пероксида водорода в реакции окисления глюкозы глюкозооксидазой и его расходовании на окисление органических субстратов пероксидазой хрена [2]. За ходом реакции наблюдают по увеличению оптической плотности реакционной смеси вследствие образования окрашенных продуктов.

Для оценки кинетических закономерностей действия биферментной системы были проведены сравнительные эксперименты для 4 различных систем: «HRP – о-дианизидин – H_2O_2 »; «HRP – GOx – о-дианизидин – глюкоза»; «HRP – GOx – о-дианизидин»; «GOx – о-дианизидин – глюкоза». Результаты эксперимента приведены на рисунке 1.

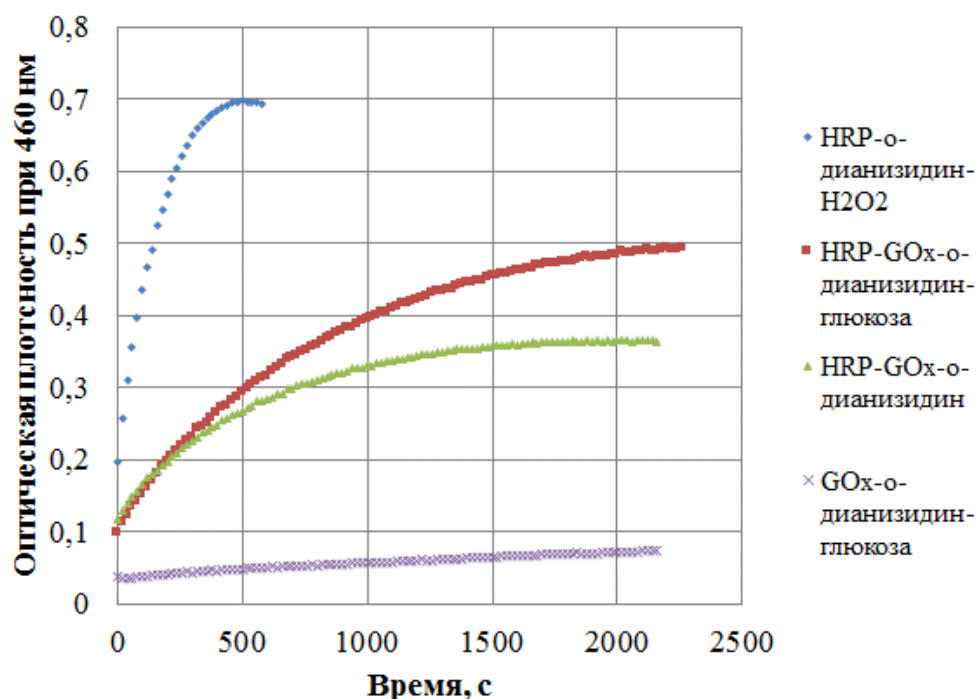


Рисунок 1. Сравнение хода реакции в различных сочетаниях компонентов реакционной смеси (концентрация о-дианизидина 2,1 мМ, $t = 25^\circ C$)

Как видно из рисунка 1, наибольшая активность достигается в стандартной системе «HRP – о-дианизидин – H₂O₂». Биферментные системы проявили значительно более низкую активность, что связано прежде всего с затрудненным доступом пероксида водорода к активным центрам пероксидазы хрена и недостаточной концентрацией пероксида водорода в реакционной смеси. Небольшая разница между значениями оптической плотности, наблюдаемая в системах GOx – HRP – о-дианизидин» и «GOx – HRP – о-дианизидин – глюкоза», объясняется тем, что окисление о-дианизидина в системе без глюкозы происходит за счет кислорода воздуха. Наименьшую активность показала система без пероксидазы «GOx – о-дианизидин – глюкоза», так как в этом случае о-дианизидин практически не окисляется.

Очевидно, что важнейшим фактором, определяющим эффективность данной биферментной системы, является нахождение в каждый момент времени в реакционной смеси в достаточном количестве всех субстратов двухстадийного процесса – глюкозы, кислорода, пероксида водорода, органического субстрата пероксидазы. Присутствие кислорода в процессе обеспечивается либо интенсивным перемешиванием, либо барботированием системы воздухом. Соотношение глюкозы и органического субстрата пероксидазы должно быть подобрано так, чтобы, с одной стороны, обеспечивалось образование достаточного количества пероксида водорода для окисления органического субстрата, а с другой – не происходило необратимого ингибирования пероксидазы и глюкозооксидазы субстратами и продуктами. При недостаточном содержании пероксида водорода оно становится лимитирующим фактором процесса и существенно замедляет реакцию (как показано на рисунке 1).

Кроме того, деятельность биферментной системы может быть осложнена тем, что большинство коммерческих препаратов глюкозооксидазы содержат в качестве примеси каталазу (К.Ф. 1.11.1.6) – фермент, который катализирует разложение пероксида водорода на воду и молекулярный кислород. Таким образом, в данном случае образующийся пероксид водорода будет расходоваться не только на окисление органического субстрата пероксидазы хрена, но и на процесс разложения, что также существенно снижает эффективность биферментной системы. В связи с этим, в подобных биферментных системах должна использоваться только глюкозооксидза высокой степени очистки.

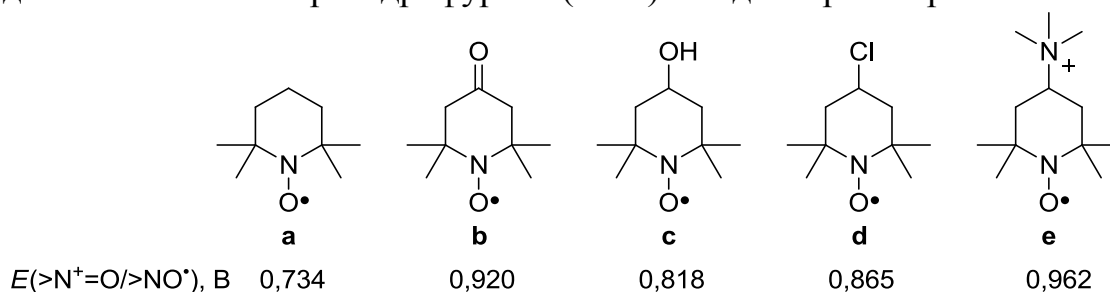
Литература

1. Tikhonov B., Sulman E., Stadol'nikova P., Sulman A., Golikova E., Sidorov A., Matveeva V. Immobilized enzymes from the class of oxidoreductases in technological processes: a review // *Calalysis in Industry*. 2019. Vol. 11. Pp. 251-263.
2. Bankar S.B., Bule M.V., Singhal R.S., Ananthanarayan L. Glucose oxidase – An overview // *Biotech. Adv.* 2009. Vol. 27. P. 489–501.

КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАННОГО НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

*Тихонов И. В., Москаленко И.В., Бородин Л.И.
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Ярославль, Россия
tikhonoviv.yasu@gmail.com*

Нитроксильные радикалы ($>NO\cdot$) эффективно ингибируют окисление метиллинолеата в мицеллах, обрывая цепи окисления как в органической, так и в водной фазах, причем антиоксидантная активность $>NO\cdot$ возрастает с ростом их липофильности [1]. Детали ингибирующего действия $>NO\cdot$ различной структуры в водной среде в настоящей работе исследованы на модели окисления тетрагидрофурана (ТГФ) в водном растворе.



На рисунке 1, а представлены зависимости начальной скорости ингибированного окисления ТГФ от $[>NO\cdot]$. Можно отметить, что при введении даже небольших количеств $>NO\cdot$ ($10^{-6} - 10^{-5}$ М) происходит значительное (на 20–50 %) снижение скорости окисления ТГФ. При дальнейшем увеличении $[>NO\cdot]$ (в диапазоне $10^{-5} - 10^{-4}$ М) скорость окисления падает не столь значительно. Подобный характер зависимостей ранее был обнаружен [1] и при ингибированном $>NO\cdot$ окислении метиллинолеата в мицеллах (рисунок 1, б). Скорость окисления ТГФ при введении $>NO\cdot$ остается ниже скорости неингибированного окисления длительное время, значительно превышающее теоретический период индукции. При этом значения коэффициента ингибирования f для различных $>NO\cdot$ лежат в диапазоне 3 – 4.

Зависимости на рисунке 1а не спрямляются в координатах $(W_0/W - W/W_0)$ от $[>NO\cdot]$, что не дает возможность рассчитать константы скорости взаимодействия $>NO\cdot$ с радикалами, образующимися при окислении ТГФ в водном растворе. Это свидетельствует о более сложном механизме антиоксидантного действия $>NO\cdot$ в изученной системе. Об этом же говорят и более высокие значения f по сравнению с теоретическим значением ($f = 1$). При окислении ТГФ образуются пероксидные радикалы, у которых не предполагается наличие восстановительных свойств (и возможности диспропорционирования с $>NO\cdot$). Возможно, имеет место прямое взаимодействие с радикалами инициатора ААРН.

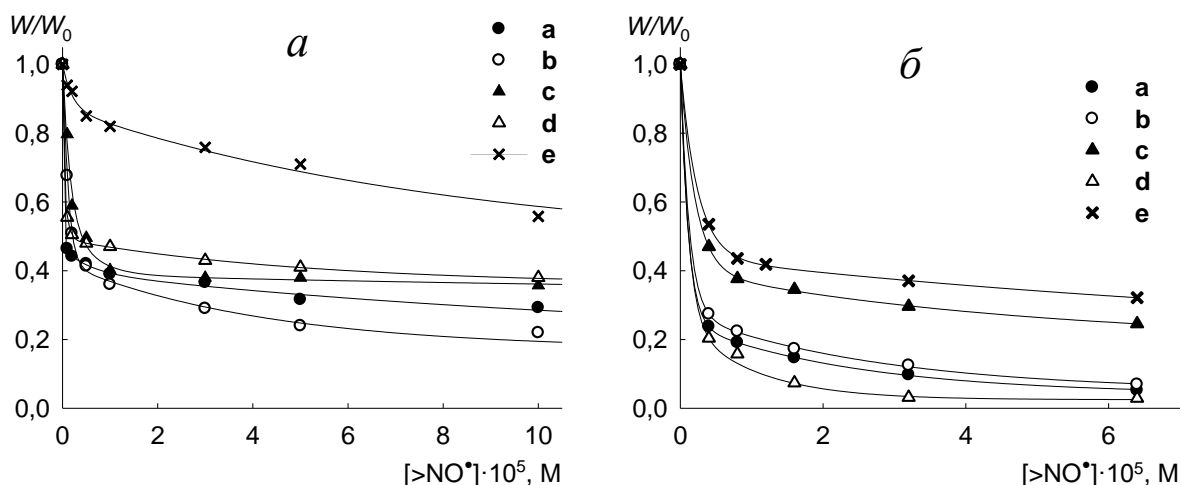


Рисунок 1. Зависимость скорости окисления ТГФ (1,24 М, $W_i = 6,0 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$) в водном растворе (а) и метиллинолеата (0,02 М, $W_i = 3,8 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$) в мицеллах (б) от концентрации $>\text{NO}^+$ а – е; воздух, рН 7,4, 310 К

Сравним антиоксидантную активность $>\text{NO}^+$ при окислении ТГФ в водном растворе (рисунок 1, а) и при окислении метиллинолеата в мицеллах (рисунок 1, б). В мицеллах наибольшей антиоксидантной активностью обладают липофильные $>\text{NO}^+$ а, д, имеющие более высокую локальную концентрацию в мицеллах по сравнению с гидрофильными $>\text{NO}^+$ с, е. При окислении ТГФ в водном растворе (гомогенной среде) такой зависимости не прослеживается. Более активными являются близкие по структуре $>\text{NO}^+$ а и б. Наименьшей активностью в обеих системах обладает $>\text{NO}^+$ е. Причиной этого является не только его высокая гидрофильность, но, по-видимому, сильный электроноакцепторный эффект триметиламмониевой группы, приводящий к снижению электронной плотности на нитроксильной группе. Между активностью $>\text{NO}^+$ при окислении ТГФ и потенциалами восстановления E пары $>\text{N}^+=\text{O} / >\text{NO}^+$ нет четкой взаимосвязи: $>\text{NO}^+$ б и е с близкими значениями E значительно отличаются по антиоксидантной активности (рисунок 1, а). Это позволяет исключить возможный вклад в ингибирование окисления в водной среде реакции переноса электрона: $\text{RO}_2^{\cdot} + >\text{NO}^+ \rightarrow \text{RO}_2^- + >\text{N}^+=\text{O}$. Также следует отметить, что $>\text{NO}^+$ в более высокой степени тормозят окисление метиллинолеата в мицеллах, чем окисление ТГФ в водном растворе. Это свидетельствует о более высокой скорости взаимодействия $>\text{NO}^+$ с радикалами метиллинолеата, нежели ТГФ.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-13-00148.

Литература

1. Tikhonov I., Pliss E., Borodin L., Sen' V., Kuznetsova T. // Rus. Chem. Bull. 2015. Vol. 64. P. 2438.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПОДОБИЯ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА

*Третьяков С.А., Каплунов И.А., Иванов А.М.,
Молчанов С.В., Степанов В.С.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
treyakov.sa@tversu.ru*

Монокристаллы парателлурифта, широко применяемые в качестве элементов проходной оптики и светозвукопроводов в оптоэлектронике и акустооптике, выращиваются из расплава методом Чохральского. Процесс проводится с постепенным разращиванием затравочного кристалла до «рабочего» диаметра с последующим ростом части близкой по геометрии к цилиндрической. Длительность различных этапов может составлять 40-70 часов при скоростях роста 3-0,8 мм/час. Качество получаемых монокристаллов, их оптическая однородность, в большей степени зависит от условий роста, в частности, от стационарности потоков внутри расплава, которые характеризуются определенными значениями критериев гидродинамического подобия, полученных теоретически методами математического моделирования для общих случаев [1-2]. В работах [3-4], посвящённых вопросам роста монокристаллов парателлурифта, информация об изменениях значений критериев подобия отсутствует или приведены значения для предельных случаев.

В настоящей работе для исследования гидродинамики расплава диоксида теллура были проведены расчеты критериев подобия: Gr – критерий Грасгофа и Re – критерий Рейнольдса, на протяжении всего роста для 10 процессов, что позволило увидеть динамику, а также диапазон принимаемых значений. Результаты приведены на графиках (рисунок 1, 2)

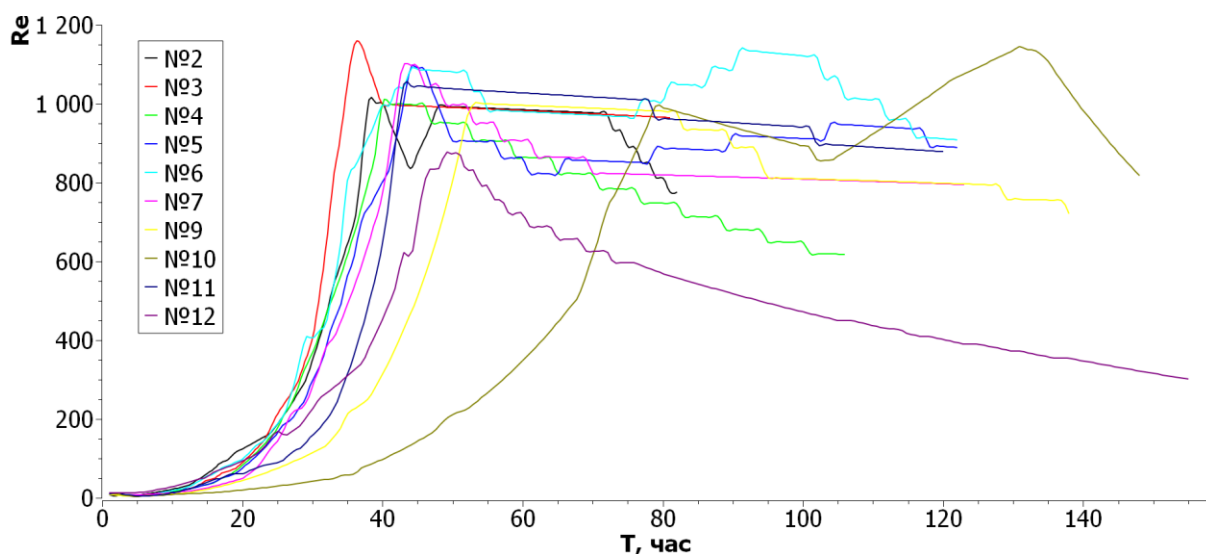


Рисунок 1. Критерий Рейнольдса в зависимости от времени процесса

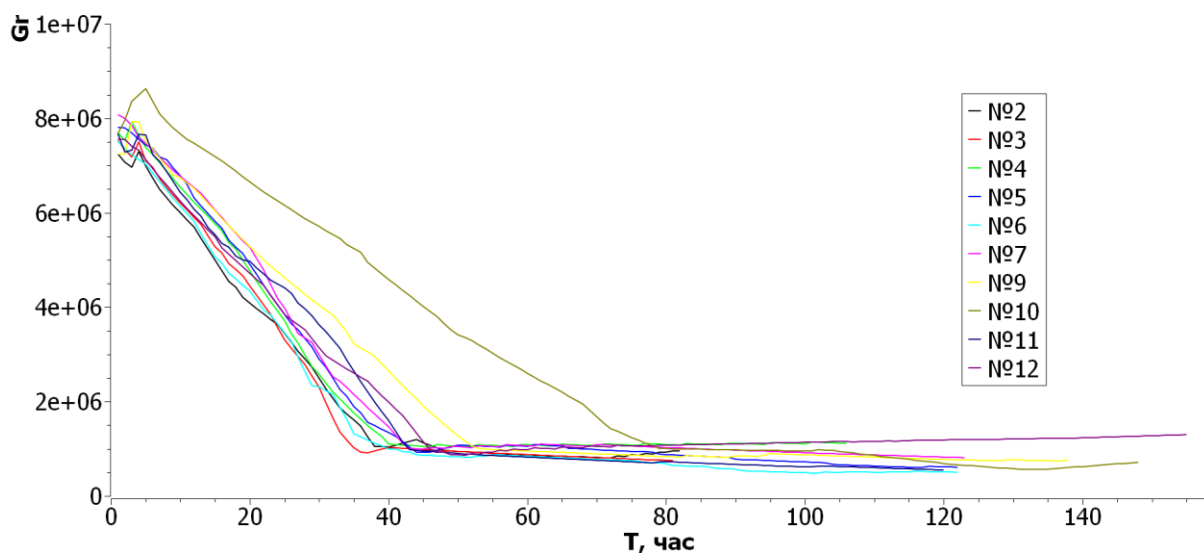


Рисунок 2. Критерий Грасгофа в зависимости от времени

Выявлены скачкообразные изменения значений критериев подобия, обусловленные снижением уровня расплава, периодическими и ростовыми колебаниями диаметра растущего кристалла, стабильностью поддержания температуры расплава. Определено, что даже при видимом стабильном росте в цилиндрической части, критерий Рейнольдса уменьшается в 1,5-2 раза после выхода на «рабочий» диаметр.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Тверского государственного университета.

Литература

1. Polezhaev V., O Bessonov., Nikitin N., Nikitin S. Three-dimensional stability and direct simulation analysis of the thermal convection in low Prandtl melt of Czochralski model // The Twelfth International Conference in Crystal Growth. Jerusalem. Israel. Abstracts. 1998. 178 p.
2. Винокуров В.В. Численное моделирование гидродинамики расплава и теплообмена в методе Чохральского // Автореферат диссертации на соискание уч. степени кандидата физ.-мат. наук. Новосибирск. 2012. 22 с.
3. Miyazawa S., Kondo S. Preparation of paratellurite TeO_2 // Materials Research Bulletin. 1973. Vol. 8. Pp.1215-1222.
4. Кох А.Е. Выращивание кристаллов парателлурифта автоматизированным методом Чохральского // Автореферат диссертации на соискание уч. степени кандидата технич. наук. Л., 1985. 17 с.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПАВ И СОСТАВА СРЕДЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ГИПОБРОМИТ-ИОНА В ПРОЦЕССАХ РАСЩЕПЛЕНИЯ ФОС

Туровская М.К., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.

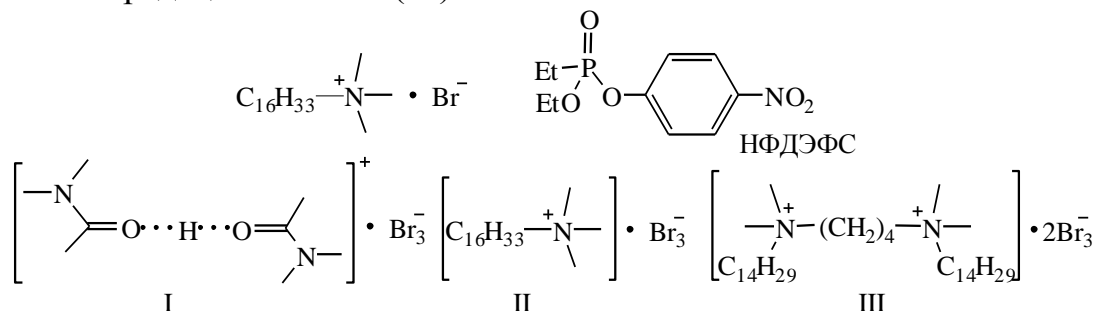
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,

Донецк, Украина

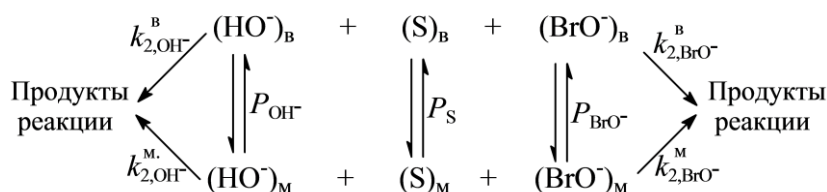
v_mikhailov@yahoo.com

В процессах переноса ацильной группы неорганические α -нуклеофилы проявляют аномально высокую реакционную способность, превосходящую таковую для «нормальных» нуклеофилов в 10^2 – 10^3 раз. С практической точки зрения важность исследований в этом направлении связана с тем, что α -нуклеофилы (в том числе гипогалогенит-ионы) являются высоко эффективными реагентами в детоксикации/утилизации токсичных эфиров фосфора. Разработка новых, твердых, безопасных в обращении, стабильных источников «активного» галогена и изучение нуклеофильной реакционной способности BrO^- -иона позволяет оценить преимущества и перспективность применения таких соединений. Дальнейшее увеличение скорости реакции может быть достигнуто при проведении разложения ФОС в организованных микрогетерогенных системах (ОМС).

Кинетические закономерности разложения модельного аналога экотоксикантов – 4-нитрофенилдиэтилфосфоната (НФДЭФС) – гипобромит-ионом исследованы в ОМС на основе бромида цетилтриметиламмония [источник BrO^- -иона – дибромбромат бис(диметилацетамид)водорода] (I), дибромбромата цетилтриметиламмония (II) и дибромбромата бутандиил-бис-диметилтетрадециламмония (III).



Соединения II и III являются не только мицеллообразователями, но и выступают источниками окислительно-нуклеофильной пары HOBr/BrO^- . Анализ результатов кинетических измерений проведен в рамках псевдофазной распределительной модели (схема):



Увеличение скорости реакции BrO^- -иона с субстратом при переносе процесса из воды в мицеллярную псевдофазу достигает $\approx 20\text{--}50$ раз и зависит от природы детергента: минимально в системе на основе ПАВ (III) и максимально для ПАВ (II) (см. рисунок 1, $k_{2,\text{каж.}} = k_{\text{набл.}}/[\text{BrO}^-]_0$, л/(моль·с)).

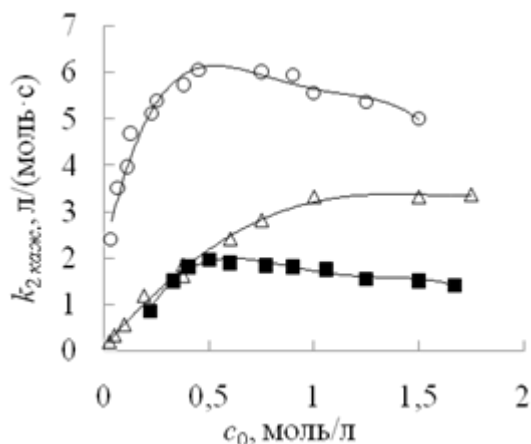


Рисунок 1. Концентрационные зависимости реакций BrO^- -иона с НФДЭФС: Δ – I; \circ – II, системы I и II, $c_0 \div 0 - 10^{-2}$ моль/л; \blacksquare – III, $c_0 \div 0 - 10^{-3}$ моль/л; рН = 11.0, 25°C

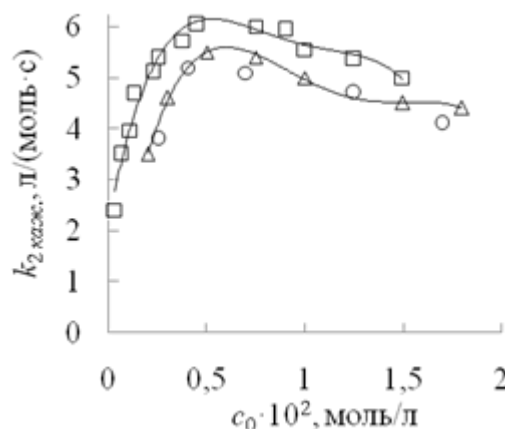


Рисунок 2. Концентрационные зависимости реакций BrO^- -иона с НФДЭФС: \square – II; \circ – II – добавка: \circ – КВг 0.005 моль/л, Δ – диметилацетамид 0.01 моль/л; рН = 11.0, 25°C

Мицеллярный «катализ» реакции является следствием, прежде всего, концентрирования реагентов в мицеллярной псевдофазе: при этом константы связывания субстрата (K_S , л/моль) изменяются в ряду: K_S (II) $>$ K_S (III) $>$ K_S (I). Роль микроокружения находит свое отражение в величинах нуклеофильной реакционной способности (k_{2,BrO^-}^M , л/(моль·с)): k_{2,BrO^-}^M (система I, II) $\approx k_{2,\text{BrO}^-}^B$, и k_{2,BrO^-}^M (III) $<$ k_{2,BrO^-}^B . Характер изменения значений $k_{2,\text{каж.}}$ согласуется с эффективностью солубилизации реагентов и влиянием микроокружения, однако является несколько неожиданным. По-видимому, анализ мицеллярных эффектов требует учета следующих факторов. Менее существенный рост скорости реакций в ОМС I и III скорее всего связан с увеличением концентрации противоиона (анион Br^-), что приводит к уменьшению абсолютной величины поверхностного потенциала системы и изменению влияния мицеллярной псевдофазы на физико-химические свойства и реакционную способность BrO^- -иона (см. рисунок 2). Второй фактор, который может уменьшать мицеллярные эффекты в ОМС на основе I по сравнению II – природа источника «активного» галогена. Нельзя в этом случае исключить конкурентного связывания субстрата и диметилацетамида.

В заключение следует подчеркнуть, что исследованные источники «активного» брома – эффективные реагенты для разложения ФОС.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГОМОЛИЗА ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Туровский Н.А.¹, Туровская М.К.², Башикова М.В.¹

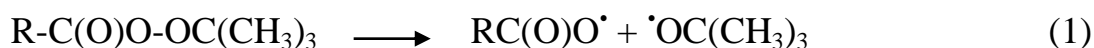
¹Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

²Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, .

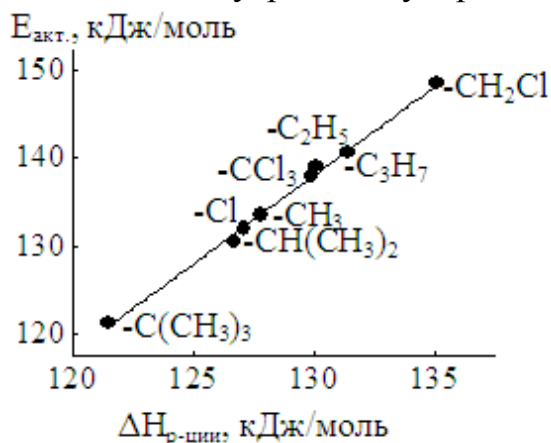
Донецк, Украина

na.turovskij@gmail.com

Трет-бутилпероксиэфиры карбоновых кислот (RC(O)O-OC(CH₃)₃) – эффективные радикальные инициаторы, применяемые при полимеризации винильных мономеров в массе, растворе, суспензии, при высокотемпературном отверждении полиэфирных смол, отверждении эластомеров и акриловых мономеров. Термическая стабильность и механизм разложения пероксиэфиров определяются их строением и конформационной подвижностью. Проведены квантово-химические исследования влияния структуры RC(O)O-OC(CH₃)₃ на их реакционную способность в реакциях гомолиза (1) с образованием O-центрированных радикалов.



Равновесную структуру исследуемых соединений находили полной оптимизацией всех геометрических параметров методом функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP в сочетании с 6-311G(d, p) набором базисных функций. Установлено, что свободное внутримолекулярное вращение ацилокси молекулярного фрагмента относительно пероксидной связи при 298 К ограничено величиной барьеров внутреннего вращения.



В ИК-спектре переходного состояния наблюдается только одна мнимая частота для молекулярного фрагмента $-O_{\alpha} \cdots O_{\beta} \cdots O_{\gamma}-$.

Варьирование базисных функций в сочетании с B3LYP функционалом не сказывается на координатах TS

реакции и величине энтальпии активации.

Получена линейная зависимость экспериментальных величин энергии активации реакции гомолиза (RC(O)O-OC(CH₃)₃) от рассчитанной энтальпии реакции:

$$E_{\text{акт.}} = (-125 \pm 6) + (2.02 \pm 0.05) \Delta H_{p\text{-ции}}, N=8, R = 0,9981.$$

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИБУПРОФЕНА

Туровцев В.В.^{1,2}, Орлов Ю.Д.², Емельяненко В.Н.³

¹ Тверской государственный медицинский университет, Тверь, Россия

² Тверской государственный университет, Тверь, Россия

³ Университет Ростока, Росток, ФРГ

turtsma@tversu.ru

Экспериментальное определение физико-химических свойств многоатомных веществ в газовой фазе требует значительных усилий и средств. Поэтому сейчас всё более востребованными и, во многих случаях, единственно возможными стали расчётные методы квантовой химии.

Первым этапом квантовохимического моделирования служит конформационный анализ – генерация структур конформеров и поиск их равновесного строения. При этом число конформеров растёт в геометрической прогрессии с числом атомов в молекуле, а число предполагаемых структур в разы превышает число минимумов на поверхности потенциальной энергии.

Теоретическое определение свойств вещества требует знания парциальных свойств каждого конформера, а также зависимости свойств и мольных долей от температуры, что предполагает для каждого из них проведения отдельного набора расчетов. Генерация структур ибупрофена была проведена в рамках молекулярной механики с помощью силового поля MMFF94. Изначально было сгенерировано 14 структур. Далее в программах GAUSSIAN 09 и FireFly каждая структура последовательно оптимизировалась методами HF/3-21G* и B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 6d 10f, и в каждом локальном минимуме были вычислены частоты гармонических колебаний. Для самых низколежащих по энергии молекул были сделаны дополнительные расчёты по определению потенциальных функций внутреннего вращения и получены новые структуры, не выявленные методом молмеханики. Поиск конформеров был прекращен при достижении относительной полной электронной энергии 20 кДж/моль (по отношению к E_{total} наиболее устойчивого конформера). В результате из 32 возможных гипотетических структур было получено 17 конформеров, при этом все из них имели зеркальный изомер.

Опираясь на экспериментальные данные (ИК и КР спектры) и расчётные гармонические частоты, была получена аппроксимационная кривая «ангармоническая частота – гармоническая частота». Гармонические частоты всех конформеров были скорректированы с помощью данной зависимости и найдены ангармонические колебательные спектры. Далее в рамках ангармонического приближения были вычислены парциальные термодинамические функции и мольные доли $\chi_i(T)$ изомеров (таблица 1) в зависимости от температуры. По полученным данным в ангармоническом приближении рассчитаны термодинамические свойства ибупрофена в газовой фазе (таблица 2).

Таблица 1. Температурная зависимость мольных долей $\chi_i(T)$ конформеров (I – XVII) ибупрофена для температурного ряда 298.15 – 1000 К и энтропия смешения S_{mix} , Дж моль⁻¹ К⁻¹,^a

T, К	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
298.15	0.140	0.247	0.192	0.223	0.035	0.026	0.033	0.036	0.034
300	0.139	0.246	0.193	0.222	0.035	0.026	0.034	0.036	0.035
400	0.125	0.218	0.172	0.199	0.048	0.037	0.046	0.049	0.047
500	0.113	0.197	0.156	0.180	0.056	0.044	0.054	0.058	0.056
1000	0.083	0.144	0.115	0.132	0.068	0.055	0.066	0.071	0.069
T, К	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	S_{mix}
298.15	0.014	0.016	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	22
300	0.014	0.016	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	22
400	0.022	0.025	0.003	0.003	0.003	0.003	0.000	0.000	24
500	0.029	0.031	0.007	0.006	0.006	0.006	0.001	0.001	25
800	0.038	0.042	0.019	0.017	0.018	0.017	0.004	0.005	27
900	0.040	0.043	0.023	0.020	0.022	0.021	0.006	0.006	27
1000	0.041	0.044	0.026	0.023	0.025	0.024	0.007	0.008	27

^a мольные доли даны только для одного зеркального изомера

Таблица 2. Термодинамические функции ибупрофена в состоянии идеального газа для температурного ряда 298.15 – 1000 К^a

T, К	$\Delta_f H_T^0$	$\Delta_f G_T^0$	$H_T^0 - H_0^0$	S^0	$G_T^0 - H_0^0$	C_p^0
298.15	-454	-238	44	565	-125	256
300	-454	-236	44	567	-126	331
400	-467	-166	74	652	-187	397
500	-477	-93	110	734	-257	451
600	-484	-19	153	812	-335	497
700	-488	56	200	886	-420	535
800	-491	131	252	955	-512	567
900	-492	207	307	1021	-612	595
1000	-492	282	365	1082	-717	618

^a $H_T^0 - H_0^0$, $G_T^0 - H_0^0$, $\Delta_f H_T^0$, $\Delta_f G_T^0$ в кДж моль⁻¹, C_p^0 и S^0 в Дж моль⁻¹ К⁻¹

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АМИДИРОВАНИЯ ЯНТАРНОГО АНГИДРИДА 2-АМИНОТИАЗОЛОМ

Тюрина Т.Г., Крюк Т.В., Кудрявцева Т.А., Семенова Р.Г., Романенко Н.А.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина
t_tiurina@mail.ru

Структурный фрагмент 2-аминотиазола (АТ) входит в состав ряда биологически активных соединений, обладающих антибактериальным действием (например, цефалоспоринов III поколения), поэтому АТ можно рассматривать как модельное соединение при разработке методик получения новых противомикробных средств. В частности, интерес представляют вещества, замещенные по аминогруппе АТ остатком янтарной кислоты, которая широко участвует в метаболических процессах организма [1]. Сообщалось [2] о получении сукцинамида АТ, являющегося антигипоксантом, в ацетоне, однако авторы не приводили данные о выходе и спектральных характеристиках продукта.

Целью работы было изучение влияния природы растворителя и температуры на выход продукта амидирования янтарным ангидридом (ЯА) 2-аминотиазолом.

Результаты ЯМР и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что в результате амидирования в полярных растворителях образуется полуамид янтарной кислоты (таблица). Установлено, что при взаимодействии эквимольных количеств АТ и ЯА максимальное количество продукта образуется в диоксане при 40 °С; в воде реакция практически не протекает (таблица).

Таблица. Результаты амидирования янтарного ангидрида 2-аминотиазолом в растворе

Растворитель	Т, °С	Продукт	
		выход, %	характеристика
1,4-Диоксан	20	80,4	Белый порошкообразный продукт, нерастворимый в воде Т _{пл} , °С: 193-195 ИК спектр, ν , см ⁻¹ : 3460 (-NH), 1660 (C=O) Спектр ¹ H ЯМР, δ , м. д.: 2,55 d, 2,66 d (-CH ₂ -CH ₂ -); 7,18 d, 7,44 d (-CH=CH-); 12,11 br (-COOH, -NH)
	40	87,3	
	60	64,6	
изо-Пропанол	20	47,3	ИК спектр, ν , см ⁻¹ : 3460 (-NH), 1660 (C=O) Спектр ¹ H ЯМР, δ , м. д.: 2,55 d, 2,66 d (-CH ₂ -CH ₂ -); 7,18 d, 7,44 d (-CH=CH-); 12,11 br (-COOH, -NH)
	60	20,5	
Ацетон	0	49,7	ИК спектр, ν , см ⁻¹ : 3460 (-NH), 1660 (C=O) Спектр ¹ H ЯМР, δ , м. д.: 2,55 d, 2,66 d (-CH ₂ -CH ₂ -); 7,18 d, 7,44 d (-CH=CH-); 12,11 br (-COOH, -NH)
	20	46,4	
H ₂ O	20	4,0	ИК спектр, ν , см ⁻¹ : 3460 (-NH), 1660 (C=O) Спектр ¹ H ЯМР, δ , м. д.: 2,55 d, 2,66 d (-CH ₂ -CH ₂ -); 7,18 d, 7,44 d (-CH=CH-); 12,11 br (-COOH, -NH)
	60	3,5	

Литература

1. Шахмарданова С.А. и др. // Журн. фундам. медицины и биологии. 2016. № 3. С. 16-30.
2. Марышева В.В., Шабанов П.Д. // Эксперим. и клинич. фармакология. 2005. Т. 68. № 1. С. 67-70.

ПРИМЕНЕНИЕ НОВОЙ МЕТОДИКИ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ μ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ Fe – Mo

Удовский А.Л.¹, Васильев Д.А.

¹Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова РАН,

Москва, Россия

audovskiy@imet.ac.ru

Химическое соединение со структурой μ -фазы (Pearson символ, HR13), пространственная группа, 166; прототип Fe₇W₆) является тетрагональной плотноупакованной структурой, которая построена из тетраэдрических полиэдров. Они называются многогранниками Франка-Каспера, имеющие координационные числа окружения (КЧ): эти полиэдры центрируются атомами, а их окружения содержат по 12, 14, 15 и 16 атомов. μ -фаза обладает областями гомогенности и содержит 5 подрешеток, на каждой из которых размещаются атомы обоих компонентов для бинарных систем. Причем в зависимости от температуры меняется ширина области гомогенности μ -фазы и смешанные заполнения всех 5-ти подрешеток атомами компонентов. Ввиду сложности структуры μ -фазы представляют значительные сложности для квантово-механических расчетов (КМР). Принимая во внимание наличие размерного фактора (РФ) $\epsilon_{lin} = (a(\text{Mo}) - a(\text{Fe})) / a(\text{Fe}) = (3,147 - 2,8665) / 2,8665 = 0,098$, что эквивалентно почти 32% относительной разности объемов атомов компонентов, проблематичным является применение метода вариации кластеров [1-2]. Более приемлемым подходом является учет релаксации кристаллической решетки в рамках использования КМР. Ввиду существования разных величин относительных статических смещений атомов Fe и Mo (от 4 до 12%) внутри структуры μ -фазы относительно узлов идеальной кристаллической решетки, из-за наличия: 1) большого РФ, 2) разных масс атомов, отличающихся друг от друга примерно в 2 раза, а также 3) разных значений модулей упругости ($B(\text{Mo})/B(\text{Fe}) = 265\text{GPa}/167\text{GPa} = 1,59$) – поэтому представляется не обоснованным применение метода вариации кластеров [3] для неупорядоченного раствора на базе соединения Fe₇Mo₆. В рамках гибридного подхода [4] в настоящей работе проводили КМР E_{tot} с помощью программного пакета WIEN2k для упорядоченных структур Fe₇Mo₆, Fe₆Mo₇, а также для μ -фаз чистых Fe и Mo. Расчет E_{tot} для равновесных структур проводили путем минимизации E_{tot} в пространстве параметров решетки с учетом релаксации сначала для малого числа плоских волн $k=2000$, далее посредством 2-мерной дихотомии локализовали окрестность равновесного объема (V_0), а затем для границ локализации и V_0 проводили КМР изменяя $k=(2 \div 70)10^3$ – рисунок 1 для μ – фазы Mo и ферромагнитной μ – фазы Fe – рисунок 2.

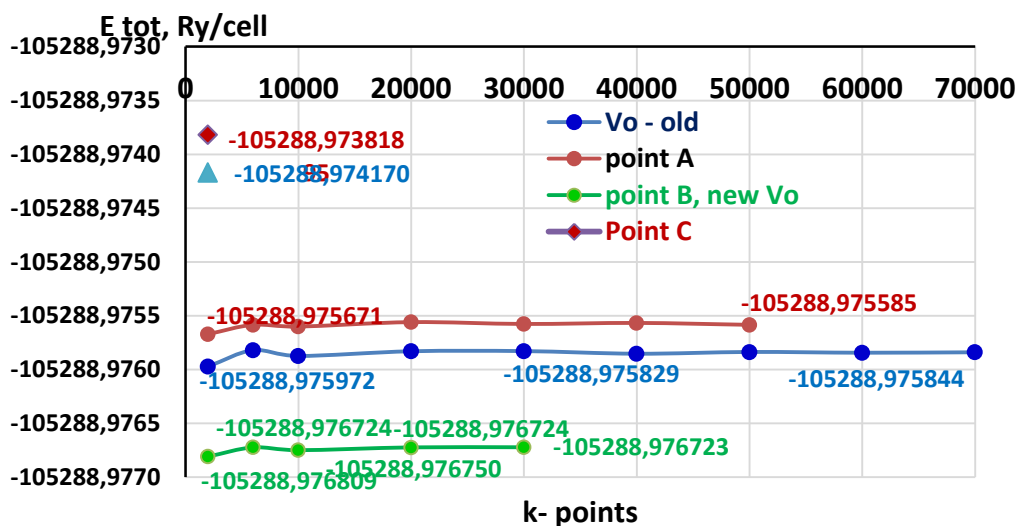


Рисунок 1. Сходимость Etot в зависимости от числа плоских волн для μ -фазы Mo, содержащей 13 атомов в ячейке, при фиксированных значениях объемов в узлах V0, A, B, C, D points

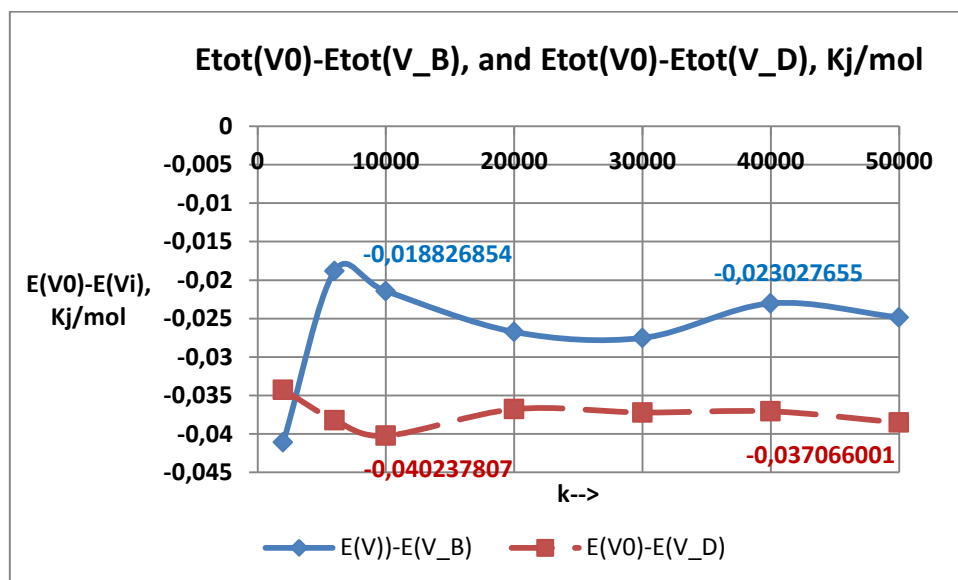


Рисунок 2. Влияние числа плоских волн на погрешность расчетов полной энергии для ферромагнитной μ – фазы чистого Fe: Отклонения от равновесного объема V0: +0,33% – синяя кривая; -0,33% – пунктирная

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530.

Литература

1. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. Vol. 81 P. 988.
2. de Fontaine D. In Solid State Physics. Eds. by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull. New York: Academic Press. 1979. Vol. 34. 73 p.
3. Sluiter M.H. F., A Pasturel. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 174203.
4. Udovsky A.L. // XVI International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry HTMC 2018.

АНАЛИТИКО-ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ ОЦК ФАЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СУПЕРЯЧЕЕК В СИСТЕМАХ FE – (CR,V,MO)

Удовский А.Л.

Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова РАН,

Москва, Россия

audovskiy@imet.ac.ru

Для расчетов фазовых диаграмм бинарных систем с применением физических моделей требуется знание концентрационных зависимостей различных вкладов в зависимость энергии Гиббса от концентрации и температуры: энтальпии смешения $\Delta H(x)$ для основного состояния, конфигурационный, колебательный, вклад от возбуждения электронной плотности, магнитный вклад. Поскольку квантово-механические расчеты (КМР) полной энергии E_{tot} и $\Delta H(x)$ проводятся для стехиометрических составов основного состояния, то наиболее точно получаются результаты для суперячеек, в которых сохраняются элементы симметрии; это позволяет использовать теорему Блоха и осуществлять суммирование вклады в E_{tot} в пространстве волновых векторов в неприводимой части зоны Бриллюэна. Таким образом, КМР E_{tot} осуществляются в частности для ΔH для дискретных значений составов в бинарной системе. Поэтому представляется важной задачей построение концентрационной зависимости $\Delta H(x)$ для основного состояния по дискретному набору составов x_i . В целях свертки полученных КМР данных $\Delta H(x_i)$ для различных суперячеек, мы применили аналитическое описание $\Delta H(x)$, от состава, которое инвариантно относительно инверсии компонентов в системе А–В

$$\Delta H(x_1, x_2) = x_1 x_2 \{ x_1 A_1 + x_2 A_2 + x_1 x_2 (x_1 B_1 + x_2 B_2 + x_1 x_2 (x_1 C_1 + x_2 C_2 + \dots)) \} \quad (1)$$

Соотношение (1) ранее было использовано в [1] в качестве базиса для последующей процедуры ортогонализации по смещенным полиномам Якоби для описания концентрационных зависимостей различных свойств сплавов бинарных закрытых системах в целях создания баз данных. В (1) $A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, C_2$ – константы, подлежащие вычислению, x_1, x_2 – концентрации 1 и 2 компонентов. Для закрытой системы верно нормировка

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (2)$$

Выбираем в качестве независимой переменной концентрацию 2 компонента и ограничиваемся квадратичными членами в фигурных скобках в (1),

$$\Delta H(x_1, x_2) = x_1 x_2 \{ x_1 A_1 + x_2 A_2 + x_1 x_2 (x_1 B_1 + x_2 B_2) \} \quad (3)$$

Возьмем первую и вторую производные по составу от соотношения (3) и затем вычислим пределы в окрестности чистых компонентов, то есть, когда $x \rightarrow 0, x \rightarrow 1$. В результате получим

$$\lim \{ \partial[\Delta H(x)] / \partial x \}_{x \rightarrow 0} = A_1; \quad \lim \{ \partial[\Delta H(x)] / \partial x \}_{x \rightarrow 1} = -A_2 \quad (4)$$

$$\lim \{ \partial^2[\Delta H(x)] / \partial x^2 \}_{x \rightarrow 0} = -4A_1 + 2A_2 + 2B_1; \quad (5)$$

$$\lim \{ \partial^2[\Delta H(x)] / \partial x^2 \}_{x \rightarrow 1} = 2A_1 - 4A_2 + 2B_2$$

Из полученных соотношений (4)-(5) следует, что начальные наклоны и вторые производные от энтальпии смешения по составу в окрестности чистых компонентов позволяют определить концентрационную зависимость $\Delta H(x)$ во всей концентрационной области составов сплавов – уравнение (3). Эта процедура позволяет использовать КМР для расчета энтальпии смешения для суперячеек в окрестности чистых компонентов. Для построения $\Delta H(x)$ для основного состояния в зависимости от состава в настоящей работе, использовали предложенный метод и осуществили КМР и построили $\Delta H(x)$ для систем Fe-(Mo) в работах [2] и Fe-V[3] с использованием суперячеек, содержащие 16- и 54-атомные ячейки. Каждая из суперячеек содержала по 1-му атому примеси, что эквивалентно составам сплавов 6,25 и 1,85 ат.%. На рисунке 1 также представлены результаты расчетов с использованием формул (4)-(5) на основе проведенных КМР в работе [4]

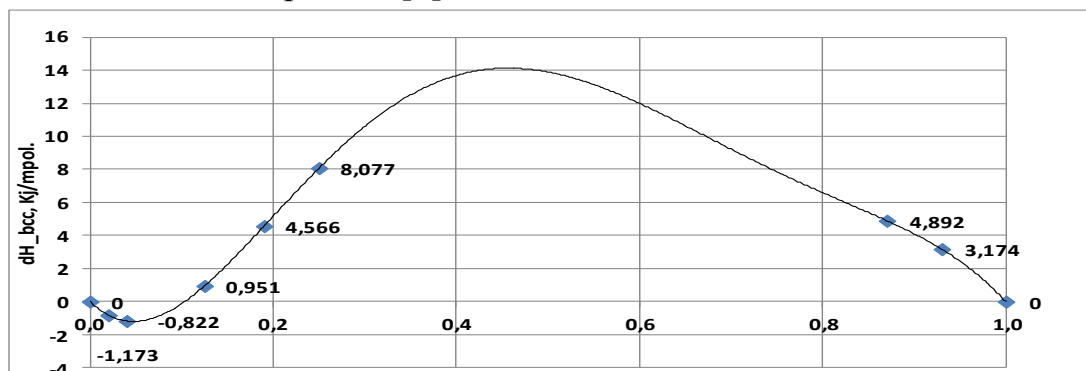


Рисунок 1. Результаты расчетов энтальпии смешения оцк фазы системы Fe-Cr на основе данных, полученных КМР [4] для основного состояния

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530.

Литература

1. Удовский А.Л., Гайдуков А.М., Иванов О.С.. Аналитический метод построения и изображения диаграмм состояния многокомпонентных систем. Сплавы для атомной энергетики / Под ред. О.С. Иванова и З.М. Алексеевой. М.: Наука. 1979. С. 33-55.
2. Udovsky A.L. and Vasilyev D.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1658. P. 012066.
3. Удовский А.Л., Купавцев М.В. Применение суперячеек для квантово-механических расчетов энтальпии смешения оцк-фазы системы Fe-V для основного состояния (устоящая конференция).
4. Мирзоев А.А., Ялалов М.М., Мирзаев Д.А. Расчет энергии смешения сплавов Fe-Cr первопринципными методами компьютерного моделирования // ФММ. 2004. Т. 97. № 4. С. 11-16.

ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРЯЧЕЕК ДЛЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ ОЦК-ФАЗЫ СИСТЕМЫ Fe-V ДЛЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ

Удовский А.Л., Кунавцев М.В.

¹Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия
audovskiy@imet.ac.ru

В целях тестирования результатов квантово-механических расчетов (КМР) энтальпии образования (ΔH) химического соединения со структурой σ – фазы в системе Fe-V [1-3] и оценки его химической стабильности относительно оцк фаз как чистых компонентов, так и относительно оцк растворов в этой системе с учетом изменения температуры начиная от основного состояния возникает необходимость расчета ΔH оцк – растворов в зависимости от состава. Принимая во внимание, что экспериментальные исследования для оцк растворов обычно проводятся в области сравнительно высоких температур, чтобы добиться приведение сплавов в равновесное состояние в разумные времена сопоставимые со временем проведения экспериментов, когда сплавы находятся в парамагнитном состоянии. Тогда как КМР ΔH проводятся для основного состояния, когда сплавы на основе оцк –Fe находятся в ферромагнитном(ФМ) состоянии. Экспериментально Мессбауровской спектроскопией показано, что оцк сплавы обеих систем Fe-(Cr,V) на основе Fe обладают ближним порядком [4], значение которого в зависимости от состава изменяет свой знак. Принимая во внимание наличие значительного размерного фактора $\varepsilon_{vol} = \{Vol(V)-Vol(Fe)/Vol(Fe) = 1,22$, весьма проблематично применение метода когерентного потенциала (СПА) для расчета ΔH оцк неупорядоченного раствора системы Fe-V. Тогда как более приемлемым подходом является учет релаксации кристаллической решетки в рамках КМР. Ввиду наличия статических смещений атомов Fe и V относительно узлов идеальной кристаллической решетки, обусловленных наличием размерного фактора, и разных значений модулей упругости($B(V)/B(Fe)=156,7\text{GPa}/167\text{GPa}=0,938$ [5] – поэтому представляется мало обоснованным применение метода вариации кластеров [6-7] для неупорядоченного оцк $Fe_{1-x}V_x$ раствора. Поскольку длины “ребер” кластеров будут иметь разные длины (разные длины ребер кластера будут приводить его к неправильной форме, например, отклоняться от правильной формы тетраэдров), причем длины ребер кластеров будут изменяться в зависимости от состава и от температуры. Поскольку кластеры будут принимать неправильную форму, принимая во внимание, что и “средний” или эффективный модуль упругости раствора также изменяется в зависимости от состава сплава, поэтому форма и размер кластеров будут также зависеть от состава, приводя к неэквивалентности таких “нежестких” кластеров для разных составов. Чтобы учесть изменении полной энергии в зависимости от состава в

настоящей работе мы приняли решение использовать суперячейки, содержащие разное число оцк решеток, и следовательно разное число атомов: 16– атомную, 54– и 128 атомные ячейки, каждая из которых содержала по 1 атому примеси, что эквивалентно составам сплавов 6,25, 1,85 и 0,78 ат.%. КМР проводили с помощью лицензионного программного пакета WIEN2k для ФМ состояния. Для КМР использовали радиусы maffin-tin $R_{mt}(Fe)=2,03$ и $R_{mt}(V)=2,12$, точность для самосогласованных расчетов $\delta E_{tot}=10^{-7}-10^{-8}$ Ry/cell, $R_{kmax}=8$, число плоских волн $k=2000$ и 5000, учитывали релаксацию решетки по силам с точностью $\delta F=0,5$ mRy/bohr. Результаты КМР представлены на рисунке 1. Детали обработки расчетных данных подробно описаны в работе [8].

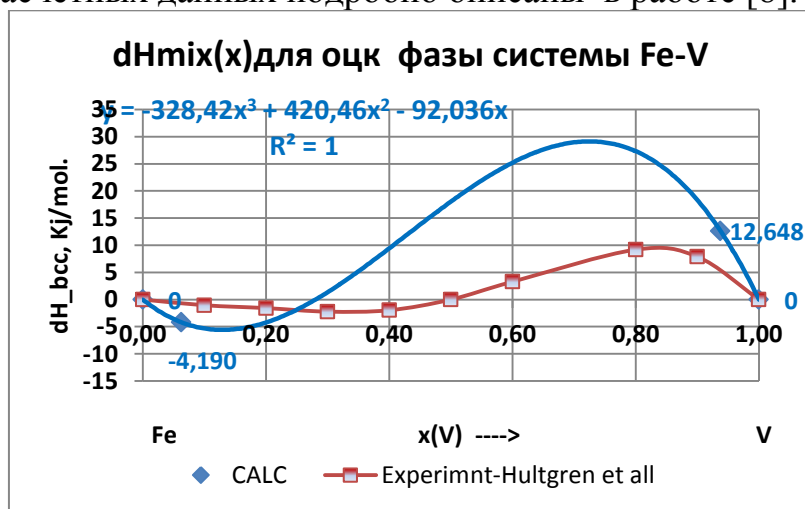


Рисунок 1. Результаты расчетов энтальпии смешения (ΔH) для ФМ оцк фазы системы Fe-V для основного состояния в сравнении с результатами экспериментов [9] для сплавов в парамагнитном состоянии

Из рисунка 1 видно качественное согласие знакопеременных зависимостей $\Delta H(x)$ результатов КМР с экспериментальными данными, хотя расчеты проведены для ФМ сплавов, а данные [9] получены для парамагнитных сплавов. Сравнение результатов КМР настоящей работы с расчетными данными [10] в рамках точного ЕМТО метода в приближении для разупорядоченных магнитных моментов при $x(V)=0,2(0,8)$ $\Delta H = -6,56 (+13,128)$ kJ/mol соответственно.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530.

Литература

1. Удовский А.Л., Купавцев М.В. Химическая термодинамика и кинетика // Сб. докладов Девятой Международной научной конференции, 20-24 мая. Тверь. 2019.
2. Kupavtsev M.V. and Udovsky A.L. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1431. P. 012056.
3. Udovsky A.L. and Kupavtsev M.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1658. P. 012067.
4. Grafutin V.I. et al // J. Min. Metall. Sect. B-Metall. II. 2017. Vol. 53 (3) B. Pp. 399-405.
5. Chen Q. and Sundman B. // Acta mater. 2001. Vol. 49. Pp. 947-961.
6. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. Vol. 81. P. 998.
7. Kikuchi R. // J. Phase Equilibria 1998. Vol. 19. P. 412.
8. Udovsky A.L. and Vasilyev D.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1658. P. 01206.
9. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys. American Society for Metals. Ohio. 1973.
10. Kissavos A.E., Simak S.I., Olsson P. et al. // Comp. Mater. Sci. 2006. Vol. 35. Pp. 1-5.

ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И ПРИНЦИПЫ ВЕРИФИКАЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Ухов С.А., Семенов С.А.

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких
химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия
ukhov-s@mail.ru*

Основная цель и идея данной работы – определение и обобщение средств и методик уточнения ΔG , ΔH , ΔS , констант реакций образования (КО) комплексов в растворах ($\lg\beta$) и ЭДС электрохимических ячеек, в том числе в стандартном состоянии, которые приводятся в базах данных, являются табличным справочным материалом и, как правило, без проверки и подтверждения используются в расчетах. Часто значения таких термодинамических характеристик получены в нестандартных условиях, к тому же осложненных неравновесными явлениями. Значения термодинамических функций образования частиц и ионов чрезвычайно востребованы для предсказания поведения катионов металлов в растворах, экстракционных и сорбционных процессах, гидрохимических процессах получения специальных материалов и в металлургии. Для создания баз данных требуется ревизия и уточнения многих значений.

Задачи настоящей работы:

- реализация математических моделей с использованием встроенных алгоритмов решения;
- уточнение термодинамических характеристик и параметров, входящих в базы данных.

По рекомендациям комиссий IUPAC по надежности выделяют следующие значения термодинамических характеристик и функций: recommended (рекомендуемые), tentative (пробные), doubtful (сомнительные), rejected (отклоненные, недостоверные) и иногда provisional (предварительные).

Эти принципы могут быть распространены на любые справочные данные. Однако такой подход снимает ответственность за приведенные значения большинства констант, особенно для комплексов катионов различных элементов с большим числом координированных лигандов, и не дает метода установления их реальных значений.

В то же время в базах данных IUPAC, NIST, JESS для рассматриваемых и рассчитанных значений $\lg\beta^\circ$ может быть значительной случайная ошибка (большой разброс данных) и в связи с этим большое стандартное среднеквадратичное отклонение, но незначительной систематическая ошибка. Поэтому оценка КО как сомнительных и недостоверных по стандартным характеристикам регрессий не эффективна и необходимо рассматривать совокупность всех данных, в первую очередь полученных при постоянной ионной силе.

На современном уровне развития теоретических (расчетных) и вычислительных (компьютерных) ресурсов решение этих проблем вполне реально. Предварительный экстраполяционный расчет термодинамических констант равновесия – задача, хотя и не простая, но решаемая во многих известных современных работах. Однако при этом, в общем случае необходим учет эффектов среды, связанный с систематическим изменением коэффициентов активностей (КА). Особенно это критично при требующихся больших концентрациях лиганда в условиях постоянной ионной силы, то есть в случае слабо- и средне-устойчивых комплексов, например, в случае InNO_3^{2+} , InCl_n^{3-n} , $n \geq 3$ и др.

Наиболее известные теоретические предпосылки для учета КА: теория Питцера, модель Брэнстеда–Гуггенгейма–Скэтчарда (SIT), и параболическая SIT. По сути, все эти варианты основаны на уравнении Дебая–Хюккеля и теории специфических взаимодействий ионов.

Можно выделить основные недостатки наиболее строгой и перспективной теории Питцера, учитывающей нелинейность параметров: модель не позволяет непосредственно вычислять химические характеристики, в первую очередь рН; затруднена априорная оценка параметров; при небольшом количестве точек и их сильном разбросе, особенно при низкой ионной силе, параметры модели неустойчивы и SIT является наиболее адекватной.

На современном уровне развития становится возможным моделирование сложных многокомпонентных растворов и систем. Несмотря на внетермодинамичность активностей (активных концентраций) и КА отдельных ионов, между измеряемой активностью (полученной по ЭДС, потенциалу полуволны восстановления или потенциалу пика, а также по коэффициентам распределения при экстракции) и этими «условными» величинами существует строгая прямая связь, например, для электролита 1–1:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-} = \sqrt{m_+ \cdot m_- \cdot \gamma_+ \cdot \gamma_-},$$

где a – активности, m – концентрации, γ – коэффициенты активности.

Дальнейший путь – моделирование систем и растворов с учетом ЗДМ Гульдберга–Вааге и проверка адекватности параметров с целью корректировки и дискриминации данных, усовершенствования математических моделей и уточнения эмпирических и полуэмпирических параметров моделей. Это может быть реализовано в любой подходящей математической среде, например, в пакетах программ Mathcad или MATLAB.

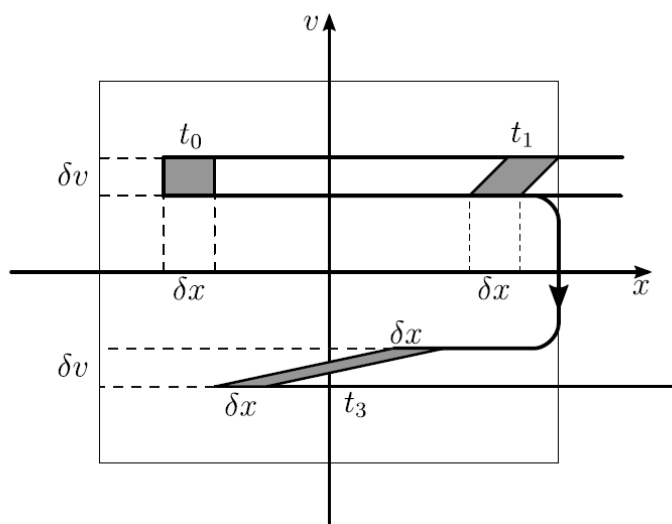
Основными итогами данной работы является следующий вывод. Тенденция учета КА в научных исследованиях и технических расчетах может позволить адекватно описывать сложные многокомпонентные объекты и материалы, в том числе растворы, и эта задача сейчас может быть успешно решена, пусть на начальном этапе с определенными погрешностями, но с достаточной правильностью.

УБЕДИТЕЛЬНАЯ ДЕМОНСТРАЦИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЫ ИЗ НЕРАВНОВЕСНОГО НА ПРОСТЕЙШЕМ МЕХАНИЧЕСКОМ ПРИМЕРЕ

Учайкин В.В.

Ульяновский государственный университет, Ульяновск, Россия
vuchaikin@gmail.com

Рассматривается простейшая классическая механическая задача: одномерное движение материальной точки между двумя неподвижными упругими стенками. Фазовое пространство – два параллельных отрезка конечной шириной δv , соответствующей выбранному интервалу δE микроканонического ансамбля этих систем, Величину δv естественно интерпретировать как неопределенность (неточность, погрешность) измеряющего прибора, измеряющего скорость частицы. Естественно полагать, что некоторой погрешностью δx обладает и прибор, измеряющий координату частицы. Если проводящий измерение экспериментатор сообщает нам, что в начальный момент времени частица находилась в точке x и имела скорость v , то это означает, что представляющая её точка находилась в прямоугольнике $\delta x \times \delta v$, стороны которого параллельны осям x и v . Интерпретируя его как жидкий элемент двумерной фазовой жидкости, легко представить себе дальнейшую картину: в процессе движения прямоугольник деформируется в параллелограмм той же площади (основания, параллельные x движутся с несколько отличающимися друг от друга скоростями, но это не влияет на величину площади), Превратившийся в параллелограмм элемент продолжает деформироваться, теперь уже наматываясь на доступную область фазового пространства, промежутки между полосками продолжают уменьшаться с увеличением номера витка, а суммарная площадь по-прежнему остается равной разности между объемом (в данном



случае-площадью) всего доступного пространства и объемом (площадью) прибора $\delta x \times \delta v$. Если, спустя некоторое время, экспериментатор проведет своим прибором по всей доступной области фазового пространства, он увидит, что прибор (не различающий тонкой, «рифленной» структуры пространства) покажет одно и то же во всех положениях, как если

бы вся доступная часть фазового пространства заполнена жидкостью. На самом же деле она заполнена своеобразной (воображаемой, разумеется) вакуумно-жидкостной (ну, вот, например, как *паро-водяной*) смесью.

Разумеется, данную систему нельзя отнести к термодинамическим – нет теплообмена, нет большого числа составляющих её частиц – много чего еще нет. Но это не помешало ни Макс Борну, ни другим патриархам вечно юной физики вовлекать этот образ в свои мысленные эксперименты.

Не помешает, надеюсь, и нам.

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ТЕПЛООВОГО ИМПУЛЬСА В ГИПЕРБОЛИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОПЕРЕНОСА

Учайкин В.В., Сибатов Р.Т.

Ульяновский государственный университет, Ульяновск, Россия
vuchaikin@gmail.com

Мезоскопические наноструктуры предоставляют уникальную возможность экспериментального исследования процесса переноса в среде с хорошо определённым потенциальным полем, слабо искаженным случайными примесями и другими дефектами. При этом весьма существенным оказывается наличие трёх временных областей с разными режимами переноса: начальный (баллистический), асимптотический (диффузионный) и промежуточный режим, названный в [1] *мезодиффузией*. Одномерная мезодиффузия описывается гиперболическим уравнением (Дж.К.Максвелл, В.А.Фок, А.В.Лыков), называемому часто телеграфным (в память о временах прокладки трансатлантического кабеля):

$$\frac{\partial^2 f_v}{\partial t^2} + \frac{\delta f_v}{\delta t} = v^2 \frac{\partial^2 f_v}{\partial x^2}.$$

При начальных условиях

$$f_v(x, 0) = \delta(x), \quad \left[\frac{\partial f_v(x, t)}{\partial t} \right]_{t=0} = 0,$$

его решение состоит из двух слагаемых

$$f_v(x, t) = f_v^{(0)}(x, t) + f_v^{(s)}(x, t).$$

Первое описывает два мгновенных импульса, расходящихся из начала координат со скоростью V , второе даёт непрерывную часть решения, заполняющая интервал между этими импульсами.

Отличительной особенностью мезодиффузии является отклонение от закона Фика, замещаемого в этой области соотношением Максвелла-Каттанео. Наличие второй производной в телеграфном уравнении роднит его с волновым уравнением: возмущение поля распространяется с ограниченной скоростью, фронт возмущения (всплеск) имеет характерный для полуволны вид, за пределами которого поле равно нулю. Падая на границу среды с иными характеристиками (коэффициентами диффузии, теплопроводности), диффузионный (тепловой) поток способен отражаться от такой границы, что совершенно не характерно для обычного диффузионного режима. Эти и другие особенности гиперболической модели тепло-массо переноса обсуждаются в данном докладе.

На рисунке 1 аппроксимация

$$\psi^+(\xi, t) = t \rho^+((1-\xi)t, t) = \frac{t^2 \gamma \mu^2 ((1-\xi))}{2\Gamma(2/\gamma)} \exp\{-t/2 - (\mu t(1-\xi))^\gamma\} \quad (1)$$

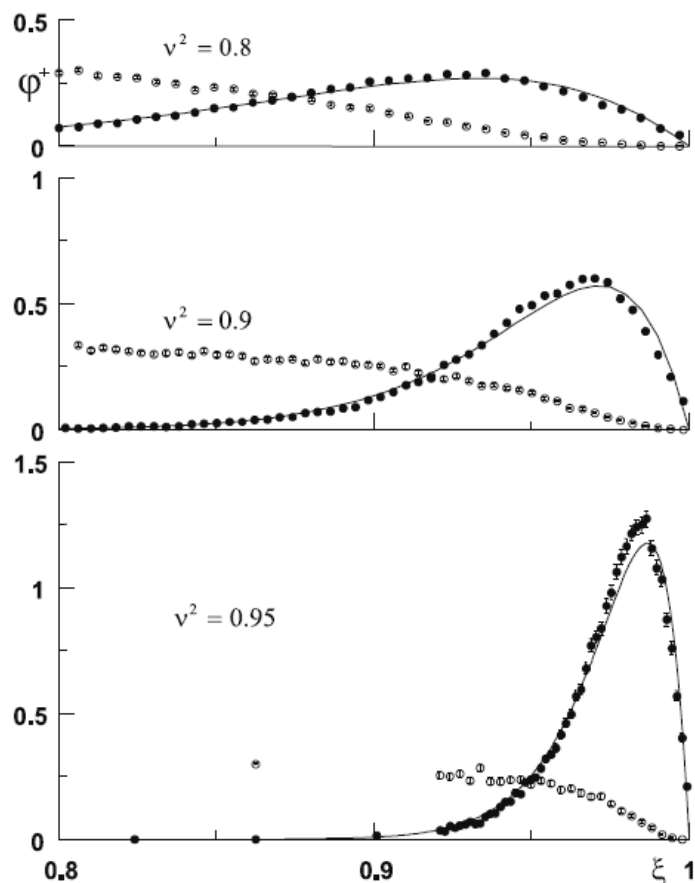


Рисунок 1. Распределения $\psi^+(\xi, t)$ частиц, движущихся в положительном направлении оси x (тёмные точки – Монте-Карловские результаты, сплошные кривые – аппроксимация (1)), и остальных частиц, хотя бы один раз изменивших знак x -компоненты скорости (светлые кружки – результаты Монте-Карло

сравнивается с результатами моделирования методом Монте-Карло распределения частиц, движущихся всё время в положительном направлении оси x . Хорошее согласие этих результатов позволяет представить решение кинетического уравнения в виде суммы медленно меняющейся компоненты решения телеграфного уравнения и двух всплесков $\psi^+(\xi, t)$ и $\psi^-(\xi, t)$, симметричных относительно начала координат.

Литература

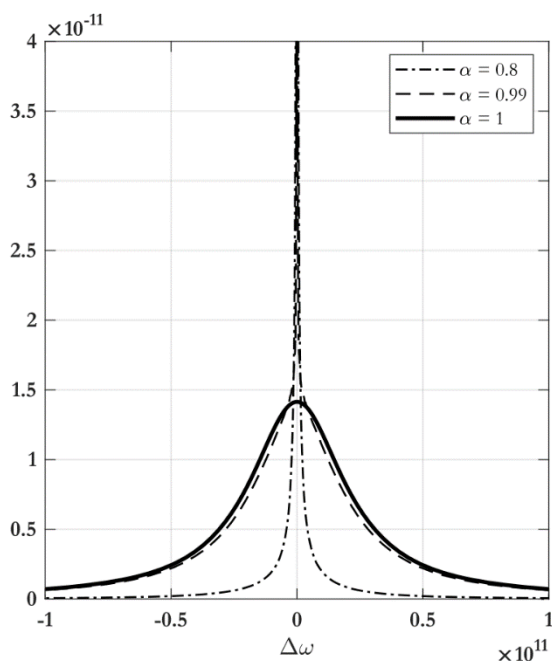
1. Учайкин В.В., Саенко В.В. К теории классической мезодиффузии // Журнал технической физики. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 8-15.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СПЕКТРА ИЗЛУЧЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ НЕЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫМ ХАРАКТЕРОМ СВОБОДНЫХ ПРОБЕГОВ

Учайкин В.В., Кожемякина Е.В.

Ульяновский государственный университет, Ульяновск, Россия
vuchaikin@gmail.com

Опубликовано несколько указаний [1,2] на то, что при определенных условиях свободные пробеги заряженных частиц в плазме демонстрируют отклонение от характерной для нейтральных газов экспоненциальной формы. Поскольку именно последний факт приводит к стандартной лоренцевой форме спектральной линии излучения, вызванного столкновительным механизмом, представляет интерес связь между отклонением распределения пробегов от экспоненты отклонением формы спектральной линии от лоренцевой. Такая информация, с одной (экспериментальной) стороны, позволила бы поставить обратную задачу определения поправок к распределению пробегов по измеряемым спектрам, с другой (теоретической) модифицировать Больцмановское кинетическое уравнение, построенное на предположении об экспоненциальном распределении пробегов.



В докладе приводятся результаты предварительных расчетов, показывающих, что наличие степенного хвоста в распределении пробегов, о котором сообщается в упомянутых работах, приводит к наложению на лоренцев профиль частоты узкого симметричного пика (рисунок 1), вполне доступного наблюдениям с помощью современной спектрометрической техники.

Рисунок 1. Спектры излучения заряда в случае экспоненциального ($\alpha = 1$) и неэкспоненциального (со степенным хвостом $\tilde{t}^{-\alpha-1}$) распределения свободных пробегов

Литература

1. Dongari Y.Zh., Reese J.M. () Molecular free path distribution in rarefied gases // J. Phys. D Appl. Phys. 2011. Vol. 44. P. 125502.
2. Ernst M.H. Universal power law tails of time correlation functions // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 71. P. 030101.

ФОРМИРОВАНИЕ МЕЖПРИБОРНОЙ ИЗОЛЯЦИИ В GAN/ALGAN HEMT СТРУКТУРАХ МЕТОДАМИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ И ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Федоров Д.Г.¹, Желаннов А.В.¹, Селезнев Б.И.²

¹АО «ОКБ-Планета», Великий Новгород, Россия

²Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,

Великий Новгород, Россия

FedorovDG@okbplaneta.ru

При изготовлении приборов на основе GaN существуют задачи, связанные с формированием надежной межприборной изоляции. На практике для изоляции структур на пластине часто используют меза-изоляцию. Вследствие ограниченных возможностей жидкостного травления нитридных полупроводников основным методом формирования меза – изоляции является метод «сухого» травления. Основным методом, применяемым для «сухого» травления GaN, является реактивно-ионное травление. Однако, существуют недостатки процесса травления мезы, связанные с профилем боковых стенок. Вертикальные стенки мезы могут быть причиной разрыва затворной металлизации, что может приводить к выходу из строя приборной структуры.

С другой стороны в последнее время в технологии создания приборов на основе III – нитридов, можно уверенно выделить тенденцию использования ионной имплантации примесей, не относящихся к легирующим. В данном случае используются эффекты накопления и трансформации дефектов для создания локальных областей полупроводника, обладающих требуемыми свойствами. Технология планарной ионной имплантации позволяет избежать проблемы, связанные с покрытием ступеньки при формировании металлизации затвора на краю мезы [1].

В настоящей работе рассмотрены различные методики формирования межприборной изоляции. Показаны способы изоляции с применением технологии ионной имплантации и изоляции приборов методом травления мезы (рисунок 1.).

Меза-изоляция формируется путем реактивно-ионного травления на установке, оснащенной источником индуктивно-связанной плазмы в хлорсодержащей среде на основе газовой смеси Cl₂/BCl₃/Ar с расходами газов 20/60/10 ссст, соответственно. Травление проводилось при мощности источника индуктивно-связанной плазмы 40 Вт и высокочастотной мощности 80 Вт, через маску фоторезиста. Для обеспечения надежной изоляции травление проводилось до буферного слоя на глубину 130 нм.

При формировании изоляции ионной имплантацией использовался аргон. При имплантации тяжелых ионов примесь имеет меньшую глубину залегания по сравнению с ионами легких атомов (H⁺, B⁺ или N⁺), а это

означает, что тяжелый ион будет вносить больше дефектов и нарушений в решетку полупроводника при одинаковой дозе легирования [2].

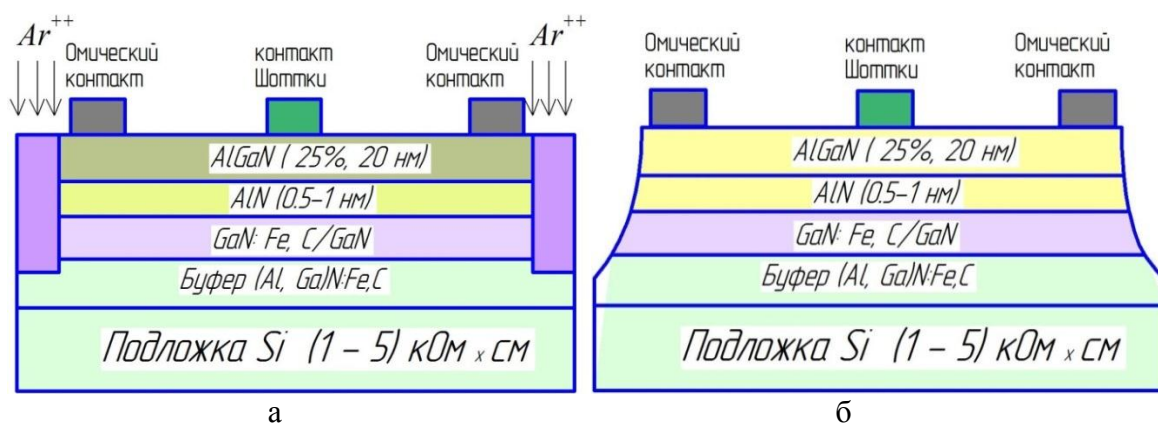


Рисунок 1. Изоляция структуры, сформированная: а – ионной имплантацией, б – травлением мезы

Для определения режима ионной имплантации был проведен расчет профиля аргона в эпитаксиальной структуре AlGaIn/AlN/GaN с помощью программы TRIM. По данным расчета энергия составила 125 кэВ, а дозы были выбраны $6.25 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $3.12 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и $6.25 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Для оценки сопротивления были изготовлены тестовые структуры с омическими контактами, разделенными полупроводником с известными размерами. Омические контакты формировались методом электронно-лучевого напыления системы металлов Ti/Al/Ni/Au [3]. Измеренные сопротивления изоляции представлены в таблице 1.

Метод изоляции	Без изоляции	Меза-изоляция	Ионная имплантация	
Сопротивление	10 Ом	50 ГОм	Д1= $6.25 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$	20 ГОм
			Д2= $3.12 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$	31 ГОм
			Д3= $6.25 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$	50 ГОм

Меза-изоляция обеспечивает надежную межприборную изоляцию с высоким сопротивлением, однако при обоснованном выборе режима использования ионной имплантации для формирования межприборной изоляции также достигается высокое значение сопротивления, кроме того применение ионной имплантации решает проблему покрытия ступеньки при формировании металлизации затвора на краю мезы.

Литература

1. Werquin M., Vellas N., Guhel Y., Ducatteau D., Boudart B., Germain M. First results of AlGaIn/GaN HEMTs on sapphire substrate using an argon-ion implant isolation technology // Microw. Opt. Technol. Lett. 2005. Vol. 46. Pp. 311-315.
2. Niketa S., Sandeep K.D., Nidhi C. Refined isolation techniques for GaN-based high electron mobility transistors // Materials Science in Semiconductor Processing. 2018. Vol. 87. Pp. 195-201.
3. Желаннов А.В., Ионов А.С., Селезнев Б.И., Федоров Д.Г. Омические контакты к приборным структурам на основе нитрида галлия // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. Вып. 3. С. 247-249.

СОЗДАНИЕ МОЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ В АЭРОЗОЛЬНОМ ИСПОЛНЕНИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВЫСОКОТОЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗЕРКАЛ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕБЛАГОПРИЯТНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Филин С.А.¹, Роголин В.Е.², Каплунов И.А.³

¹*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Иваново, Россия*

²*Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
Санкт-Петербург, Россия,*

³*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

В современной науке и технике широко используются разнообразные высокоточные детали из цветных металлов. Благодаря необходимости высокоточной обработки, стоимость их весьма высока. Однако в процессе эксплуатации и хранения они подвергаются разным климатическим и эксплуатационным воздействиям и во многом утрачивают свои производственные функции.

В работах [1-6] сообщается о наших исследованиях, посвященных возможности продления срока службы высокоточных медных (Моб) зеркалах мощных CO₂ лазеров путем периодической (или по мере необходимости) физико-химической обработки специально созданными азеотропными смесями. Данное исследование является составной частью этого цикла работ и посвящено созданию моющих композиций в аэрозольном исполнении, предназначенных для использования в процессе эксплуатации зеркал, как правило, в полевых условиях.

До очистки высокоточных оптических элементов у них измеряли коэффициент зеркального отражения на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм, из данных эллипсометрических измерений на $\lambda = 0,63$ мкм рассчитывали оптические характеристики (n , k , $R_{0,63}$), контролировали (косвенно) химическую чистоту поверхности на электронном флуорометре ЭФ-3МА, а также геометрическую форму (N , ΔN) и оптическую чистоту (P).

Оптические элементы обрабатывали этиловым спиртом по стандартной технологии. Затем производили их очистку методом аэрозольного распыления до полного покрытия составами: № 1 – «фреон-114B2 – метилхлорид – этанол – ацетон – БТА»; № 2 – «фреон-114B2 – ацетон – трет-бутиловый спирт – N,N-диметилдиимид бензол 1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты»; № 3 – «0,01 %вес. раствор N-метилмалеимида в ацетоне»; № 4 – «0,001 %вес. раствор N-октадецилфталимида в ацетоне».

Затем проводили испытания защитных пленок из БТА, N-метилмалеимида, N-метилфталимида и N-октадецилфталимида, образовавшихся в результате очистки моющими композициями с ингибирующими добавками, на механическую, адгезионную прочность и устойчивость к воздействию климатических факторов.

Показано, что зеркальное отражение на $\lambda = 10,6$ мкм и $\lambda = 0,63$ мкм, а также оптических параметров (N , ΔN , P), для всех образцов (кроме контрольных) после проведения климатических испытаний и удаления защитного покрытия в пределах ошибки измерений не изменились. Количество загрязнений на оптической поверхности контрольных элементов после проведения климатических испытаний выросло в 5 раз.

Выводы

1. Обнаружена высокая климатическая стойкость защитных пленок, образующихся при очистке оптической поверхности. При этом оптические характеристики обрабатываемых элементов после проведения климатических испытаний не ухудшаются. Хотя контрольные оптические элементы, не обработанные моющими составами с ингибирующими добавками, после проведения климатических испытаний значительно (на 4-12 %) ухудшали свои оптические параметры.

2. Созданы моющие составы с ингибирующими свойствами, позволяющие одновременно с проведением процесса физико-химической очистки оптической поверхности от технологических примесей обеспечивать ее защиту от воздействия неблагоприятных климатических факторов при хранении, транспортировке, монтаже и эксплуатации элемента с возможностью его юстировки без удаления защитного покрытия.

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета в рамках государственного задания по научной деятельности (№ 0057-2019-0005, № 0817-2020-0007).

Литература

1. Kaplunov I.A., Rogalin V.E., Filin S.A. Analysis of laser-chemical cleaning of metal surfaces // Non-ferrous Metals. 2015. Vol. 1. Pp. 29-31. DOI: 10.17580/nfm.2015.01.07
2. Филин С.А., Роголин В.Е., Каплунов И.А. Физико-химическая очистка поверхности силовой металлооптики с целью увеличения оптической стойкости // 3-я Межд. научно-практическая конф. «Физика и технология наноматериалов и структур», 23-25 мая 2017 г.: Сб. научных статей: в 2-х т. Курск: Университетская книга. 2017. С. 349-357.
3. Filin S.A., Rogalin V.E., Kaplunov I.A. Preparation of anion exchanger for high-efficiency purification of halogen-substituted hydrocarbon solvents used to clean metal optics // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. Vol. 91 (10). Pp. 1597-1602.
4. Filin S.A., Rogalin V.E., Kaplunov I.A., Zingerman K.M. Physical-chemical purification of power metal optics for increasing its service life // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1915. P. 040016. DOI: 10.1063/1.5017364
5. Filin S.A., Rogalin V.E., Kaplunov I.A. Application of anionites for the rapid preparation of solvents for the purification of power metal optics in order to increase its service life // AIP Conference Proceedings. 2018. Vol. 2053. P. 030013. DOI: doi.org/10.1063/1.5084374
6. Filin S., Rogalin V., Kaplunov I. and Satayev M. Creation of aerosolized detergent compositions for cleaning high-precision metal mirrors // J. of Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1658. P. 012013. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012013

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОСТЫХ ФЛЮИДОВ В ЭРГОДИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ВЕЙЛЯ

Фоломеева А.С., Зубков В. В.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

Zubkov.VV@tversu.ru

На основе предложенного ранее производящего функционала в эргодическом приближении Вейля [1], получены радиальные функции распределения для флюидов, частицы которого взаимодействуют посредством двойного потенциала Юкавы, а также посредством потенциала Морзе.

Проанализированы условия выполнения критерия устойчивости Добрушина-Рюэля-Фишера [2], а также найдены условия появления характерных для плотных конденсированных сред осцилляций радиальных функций распределения.

На основе полученных радиальных функций рассчитаны термодинамические характеристики указанных флюидов.

Литература

1. Zakharov A.Yu., Zubkov V.V., Folomeeva A.S. Generating functional of one-component classical systems in the ergodic approximation // J. of Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1658. P. 012074
2. Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты. М.: Мир. 1971. 367 с.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕГРЕВА НА ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИКИ Ga-14,2 МОЛЬ.%IN

Фролова С.А.¹, Шляпов Р.М.²

¹Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
Макеевка, Украина,

²Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева,
Нур-Султан, Казахстан
primew65@mail.ru

Сплавы галлия с индием широко используются в различных областях техники [1,2]. Например, эвтектические сплавы галлия с индием и оловом применяются для замены ртути в кварцевых термометрах, а низкотемпературные эвтектические сплавы с галлием – для создания реперных температурных точек с целью градуировки средств измерения. Галлий и его эвтектические сплавы склонны к большим переохлаждениям, что отражается на характере кристаллизации и, следовательно, на структуре и свойствах твердой фазы. Так, для галлия [3,4] и эвтектического сплава в системе *Ga-Sn* в зависимости от температуры прогрева жидкой фазы, а затем при охлаждении наблюдали две разновидности кристаллизации – квазиравновесную (КРК) с практически отсутствием переохлаждения и неравновесно-взрывную (НКРК) с достаточно высоким переохлаждением. По-видимому, следовало ожидать такие же закономерности и для эвтектического сплава *Ga-In*. Поэтому задачей данной работы являлось изучение особенностей кристаллизации эвтектического сплава в системе *Ga-In*. Согласно диаграмме состояния *Ga-In* [5] состав эвтектики – *Ga + 14,2 мол.% In*, эвтектическая температура $T_{\text{Э}} = 288,3 \text{ К}$.

В данной работе методом циклического термического анализа исследовано влияние величины перегрева ΔT^+ расплава эвтектического состава *Ga + 14,2 мол.% In* ($\Delta T^+ = T - T_{\text{Э}}$, $T > T_{\text{Э}}$) относительно эвтектической температуры $T_{\text{Э}}$ на степень переохлаждения ΔT^- ($\Delta T^- = T_{\text{Э}} - T_{\text{min}}$, где T_{min} – минимальная температура в области переохлаждения, при которой начинается кристаллизация).

В результате циклического нагревания и охлаждения эвтектического сплава *Ga + 14,2 мол.% In* вблизи эвтектической температуры $T_{\text{Э}}$ удалось установить ряд эндо– и экзотермических эффектов и закономерностей. Их анализ позволил выявить ряд закономерностей.

Во-первых, при нагревании от цикла к циклу стабильно фиксируется горизонтальное плато плавления при температуре $\sim 288 \pm 0,5 \text{ К}$, что в среднем достаточно близко к справочной температуре плавления эвтектики $T_{\text{Э}} = 288,3 \text{ К}$ [5]. Такая устойчивая воспроизводимость температуры на протяжении 50 циклов нагревания-охлаждения свидетельствует об устойчивости данного сплава к различным

деструктивным явлениям: окислению, разложению и пр. Во-вторых, установлено увеличение предкристаллизационного переохлаждения ΔT_3^- относительно эвтектической температуры T_3 в зависимости от предварительного ΔT^+ перегрева расплава. Переохлаждение отсутствовало только после предварительных слабых прогревах расплава до $\sim 0,5$ К. В этом случае при охлаждении наблюдалась кристаллизация при температуре T_3 . При перегревах ΔT^+ расплава от $\sim 1,0$ до ~ 30 К и дальнейшего охлаждения наблюдалось непрерывное увеличение переохлаждения ΔT_3^- до 25 К. Так, перегревам $\Delta T^+ = 14, 20, 25, 28, 35$ К соответствовали переохлаждения $\Delta T_3^- = 6, 13, 23, 25, 25$ К. В-третьих, установлено, что дальнейший перегрев жидкой эвтектики выше температуры T_3 от 30 К до 100 К практически не влиял на средние переохлаждения $\langle \Delta T_3^- \rangle \approx 25$ К. Это переохлаждение можно считать предельным переохлаждением ΔT_{np}^- в условиях наших экспериментов. В-четвертых, кристаллизация из переохлажденного состояния неизменно носила неравновесно-взрывной характер.

На рисунке 1 на основании ~ 100 термоциклов нагревания и охлаждения приведен обобщающий график зависимости ΔT_3^- от ΔT^+ для эвтектического сплава (кривая 1).

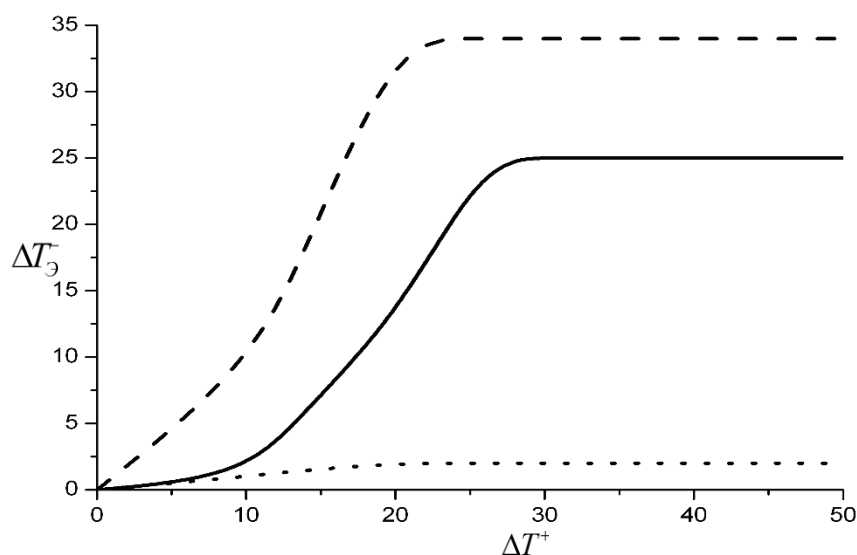


Рисунок 1. Графики зависимости перегрева ΔT^+ от переохлаждения ΔT_3^- для эвтектики галлий-индий (кривая 1), галлия (кривая 2), индия (кривая 3)

Согласно рисунку 1 установлено, что зависимость переохлаждения от перегрева имеет монотонно-возрастающий характер. Предельное значение переохлаждения составляет 25 К.

Литература

1. Глушкова Л.И., Конников С.Г. Взаимодействие компонентов в пасте припоев на основе галлия // Труды Ленинградского политехнического института. Обработка металлов давлением и сварка. Л.: Машиностроение. 1969. № 308. С. 205-208.
2. Казаков В.С. Разработка галлиевых паст-припоев для низкотемпературной пайки медных и титановых сплавов с керамикой // Автореферат канд. диссертации. Красноярск. 2007.
3. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние перегрева расплава галлия на его переохлаждение при кристаллизации // Металлы. 2014. № 1. С. 19-24.
4. Александров В.Д., Фролова С.А., Зозуля А.П. Построение диаграммы состояния галлий-олово и ее анализ // Изв. ВУЗов: сер. Цв. Metallургия. 2020. № 1. С. 39-47.
5. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Машиностроение. 1996-2000.

ПРИВЕДЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО (ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО) УРАВНЕНИЯ К БЕЗРАЗМЕРНОМУ ВИДУ

Хасанова Р.И., Хасанов И.И.

*Чеченский государственный университет, Грозный, Россия
sms-64@mail.ru; khasanov_1951@mail.ru*

При проведении качественного анализа математической модели, в первую очередь, необходимо систему дифференциальных уравнений привести к безразмерному виду, что позволяет уменьшить число параметров и облегчить исследование. Рассмотрим приведение кинетического (дифференциального) уравнения к безразмерному виду на примере простейшей обратимой химической реакции первого порядка, которая задается схемой, приводимой ниже:



В начальный момент времени: $A_0 = a_0$, $B_0 = 0$. Уравнение материального баланса запишется в виде

$$A + B = a_0 \quad (2)$$

По мере протекания обратимой химической реакции: $A = a$, $B = b$. Примем $a + b = A_0$, а также допустим, что в начальный момент времени: $t = 0$ и $a = A_0$.

Проведем «обезразмеривание» основных переменных размерного дифференциального уравнения, для этого введем: безразмерные концентрации $\frac{a}{a_0} = x$, $\frac{b}{a_0} = y$; безразмерное время $\tau = k_1 \cdot t$; относительную скорость реакции $v_{\text{отн}} = \frac{v}{V_{\text{max}}}$, где v – скорость реакции в любой момент времени, после начала реакции до установления состояния равновесия;

V_{max} – максимальная скорость реакции в начальный момент времени;

безразмерный параметр $\beta = \frac{k_1}{k_2}$ ($\frac{k_1}{k_2} = K$), характеризующий константу равновесия реакции. Задача Коши для концентраций веществ a и b , записывается следующим образом:

$$\frac{da}{dt} = -k_1 \cdot a + k_2 \cdot b \quad (3)$$

$$\frac{db}{dt} = k_1 \cdot a - k_2 \cdot b \quad (4)$$

Из двух уравнений (3) и (4) независимым является только одно. Если известна концентрация одного из участников реакции, концентрация второго вещества определяется из уравнения материального баланса (2). Тогда, если $a + b = a_0$, то $b = a_0 - a$ и уравнение (3) примет вид:

$$\frac{da}{dt} = -k_1 \cdot a + k_2 \cdot (a_0 - a) \quad (5)$$

Для «обезразмеривания» уравнения (5) нужно проанализировать левую часть будущего безразмерного уравнения $\frac{dx}{d\tau}$, так как $\frac{a}{a_0} = x$ и $\tau = k_1 \cdot t$, тогда

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{d\frac{a}{a_0}}{dk_1 \cdot t} = \frac{\frac{1}{a_0} \cdot da}{k_1 \cdot dt} = \frac{1}{a_0 \cdot k_1} \cdot \frac{da}{dt}; \quad \frac{dx}{d\tau} = \frac{1}{a_0 \cdot k_1} \cdot \frac{da}{dt} \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, чтобы привести уравнения (5) к безразмерному виду нужно левую и правую части уравнения (5) умножить на множитель $\frac{1}{a_0 \cdot k_1}$.

$$\frac{1}{a_0 \cdot k_1} \cdot \frac{da}{dt} = \frac{1}{a_0 \cdot k_1} \cdot [(-k_1 \cdot a + k_2 \cdot (a_0 - a))] \quad (7)$$

Преобразуем уравнение (7): $\frac{dx}{d\tau} = \frac{1}{a_0 \cdot k_1} \cdot (-k_1 \cdot a) + \frac{1}{a_0 \cdot k_1} \cdot [k_2 \cdot (a_0 - a)] = \frac{k_2 \cdot (a_0 - a)}{a_0 \cdot k_1} - \frac{k_1 \cdot a}{a_0 \cdot k_1} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{(a_0 - a)}{a_0} - \frac{a}{a_0} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \left(\frac{a_0}{a_0} - \frac{a}{a_0}\right) - \frac{a}{a_0};$

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \left(\frac{a_0}{a_0} - \frac{a}{a_0}\right) - \frac{a}{a_0} \quad (8)$$

Учитывая, что $\frac{a}{a_0} = x$, а из равенства $\beta = \frac{k_1}{k_2}$ следует, что $\frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{\beta}$ тогда (8) примет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{1}{\beta} \cdot (1 - x) - x = \frac{1}{\beta} - \frac{1}{\beta} \cdot x - x = \frac{1}{\beta} - x \cdot \left(\frac{1}{\beta} + 1\right);$$

$$\frac{dx}{d\tau} = -x \cdot \left(\frac{1}{\beta} + 1\right) + \frac{1}{\beta} \quad (9)$$

Уравнения материального баланса (2) $a + b = a_0$ тоже приведем к безразмерному виду: $\frac{a}{a_0} + \frac{b}{a_0} = \frac{a_0}{a_0}$. Так как $\frac{a}{a_0} = x$, $\frac{b}{a_0} = y$, а дробь $\frac{a_0}{a_0} = 1$, то уравнение примет вид:

$$x + y = 1 \quad (10)$$

В начальный момент времени, когда $t = 0$ получим, что

$$x(0) = 1 \quad (11)$$

Объединение уравнений (9), (11) и (12) дает систему кинетических уравнений в безразмерном виде:

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\tau} = -x \cdot \left(\frac{1}{\beta} + 1\right) + \frac{1}{\beta} \\ x + y = 1 \\ x(0) = 1 \end{cases} \quad (12)$$

Разделяем переменные, умножая левую и правую части уравнения (9) на выражение $\frac{d\tau}{-x \cdot \left(\frac{1}{\beta} + 1\right) + \frac{1}{\beta}}$, получаем новое уравнение для последующего интегрирования:

$$\frac{dx}{-\left(\frac{1}{\beta} + 1\right)x + \frac{1}{\beta}} = d\tau \quad (13)$$

$$\int \frac{dx}{-\left(\frac{1}{\beta} + 1\right)x + \frac{1}{\beta}} = \int d\tau \quad (14)$$

После интегрирования получим:

$$x = \frac{1}{(1 + \beta^{-1})} (\beta^{-1} - e^{-(1 + \beta^{-1}) \cdot \tau}) \quad (15),$$

$$y = 1 - \frac{\beta^{-1} - e^{-(1+\beta^{-1})\cdot\tau}}{1+\beta^{-1}} \quad (16)$$

Вычислим относительные (безразмерные) равновесные (стационарные) концентрации \bar{x} и \bar{y} , в момент времени соответствующий состоянию равновесия, ($k_1 \cdot \bar{A} = k_2 \cdot \bar{B}$; $\frac{k_1}{k_2} = \frac{\bar{B}}{\bar{A}} = K$), а $\frac{d\bar{A}}{dt} = 0$.

Согласно (17) и (18) относительные равновесные концентрации \bar{x} и \bar{y} :

$$\bar{x} = \frac{1}{(1+\beta^{-1})} (\beta^{-1} - e^{-(1+\beta^{-1})\cdot\tau}) \quad (17)$$

$$\bar{y} = 1 - \frac{\beta^{-1} - e^{-(1+\beta^{-1})\cdot\tau}}{1+\beta^{-1}} \quad (18)$$

Значение выражения $e^{-(1+\beta^{-1})\cdot\tau}$, из равенств (19) и (20), при $\tau \rightarrow \infty$ тоже стремится к нулю ($e^{-(1+\beta^{-1})\cdot\tau} \rightarrow 0$), пренебрегая значением выражения $e^{-(1+\beta^{-1})\cdot\tau}$ получим:

$$\bar{x} = \frac{1}{(1+\beta^{-1})} \cdot \beta^{-1} \quad (19)$$

$$\bar{y} = 1 - \frac{\beta^{-1}}{1+\beta^{-1}} = \frac{1+\beta^{-1}-\beta^{-1}}{1+\beta^{-1}} = \frac{1}{1+\beta^{-1}}; \bar{y} = \frac{1}{1+\beta^{-1}} \quad (20)$$

$$\frac{\bar{y}}{\bar{x}} = \frac{1}{1+\beta^{-1}} / \frac{\beta^{-1}}{1+\beta^{-1}} = \frac{1}{1+\beta^{-1}} \cdot \frac{1+\beta^{-1}}{\beta^{-1}} = \frac{1}{\beta^{-1}} = \beta = \frac{k_1}{k_2};$$

$$\frac{\bar{y}}{\bar{x}} = \beta \text{ или } \frac{\bar{y}}{\bar{x}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (21)$$

О НЕПРАВИЛЬНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОПЕРАТОРОВ LG И – LG ПРИ РАССМОТРЕНИИ ВОДОРОДНОГО И ГИДРОКСИДНОГО ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Хасанов И.И., Хасанова Р.И.

Чеченский государственный университет, Грозный, Россия

khasanov_1951@mail.ru; sms-64@mail.ru

При анализе более 300 учебников различных авторов по химии, где даются определения водородного и гидроксидного показателей, а также силовых показателей кислот и оснований выявлено, что в них логарифмируют величины, которые имеют размерность, например, гидроксидный показатель равен (есть) отрицательному(ый) десятичному(ый) логарифму концентрации (равновесной молярной концентрации) гидроксид – анионов – словесная формулировка гидроксидного показателя, или математическая формулировка гидроксидного показателя: $pOH = -lg[OH^-]$.

Из этих формулировок видно, что выражение, которое находится под знаком логарифма – $[OH^-]$ является равновесной молярной концентрацией гидроксид – анионов и она имеет размерность – $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$, но логарифмы могут быть только у безразмерных величин. Пусть различными способами (индикаторным или потенциометрическим) найдено, что у исследуемого раствора гидроксидный показатель равен 6 (слабо – щелочная среда – воспринимается *шаблонно* и биологами, и биохимиками, и биофизиками, то есть всеми теми, кто использует pH и pOH для характеристики кислотно – основных свойств различных сред), для химиков это означает, что равновесная молярная концентрация гидроксид – анионов $[OH^-]$, имеющих размерность $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ преобладает в растворе.

Проанализируем на этом примере корректность формулировки гидроксидного показателя. Из формулы $pOH = -lg[OH^-]$ при $pOH = 6$ следует, что $[OH^-] = 10^{-6}$. Как мы видим – ни каким способом нельзя «проявить пропавшую» размерность, так как основанием любого логарифма является число, в нашем случае 10, показатель степени тоже должен быть числом, бессмысленным будет умножать 10 само на себя 6 кг раз или $4 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ раз и поэтому выражение, которое находится под знаком логарифма – $[OH^-]$, тождественное значению степени, тоже не может иметь размерность. Логарифмирование – такое же алгебраическое действие, как сложение, умножение, деление, дифференцирование, интегрирование и другие. Оператором десятичного логарифмирования служит знак lg . В случае с гидроксидным показателем мы имеем дело не с простым – одинарным, а с двойным оператором, а именно оператором отрицательного десятичного логарифмирования ($-lg$), который обозначается значком p , то есть p есть – lg . Чтобы найти pOH исследуемого раствора нужно сделать четыре «шага»: получить или

выразить из подходящих равенств (тождеств или уравнений) выражение для равновесной молярной концентрации гидроксид – анионов [ОН⁻]; выражение, полученное в первом шаге, привести к безразмерному виду или ограничиться коэффициентами, выражающими порядки концентраций [ОН⁻], как предлагает Р. Чанг в монографии «Физическая химия с приложениями к биологическим системам» на с. 427; прологарифмировать выражение, полученное во втором шаге и приведенное к безразмерному виду; выражение, полученное после логарифмирования в третьем «шаге» умножить или разделить на (-1).

Точно также, в этом аспекте, неправильны и ошибочны словесная и математическая формулировки для водородного показателя рН. Но сочетание слов «концентрации свободных ионов водорода в растворе», приводимое в словесной формулировке не выдерживает никакой критики. **Свободных ионов водорода в растворе нет!**

Время нахождения протона, т.е. [H⁺] в свободном состоянии, по мнению многих авторов, в воде составляет 10⁻¹² секунды. Устраняется эта ошибка, если заменить не существующие в растворе ионы водорода [H⁺], на имеющиеся в растворе – ионы гидроксония H₃O⁺ в математической формулировке водородного показателя: рН = -lg[H₃O⁺].

Если есть необходимость точного расчета, то следует применять формулу рН = -lg a_{H₃O⁺}, где a_{H₃O⁺} активная концентрация ионов гидроксония, равная произведению равновесной молярной концентрации ионов гидроксония H₃O⁺ и коэффициента активности γ_{H₃O⁺}. С учетом сказанного, имеем a_{H₃O⁺} = [H₃O⁺] · γ_{H₃O⁺}, тогда рН = -lg [H₃O⁺] · γ_{H₃O⁺}.

Как решается, некоторыми авторами, проблема с размерностью выражения, которое находится под знаком десятичного логарифма. В своей книге «Основы математики для биохимиков», английский биохимик Корниш– Боуден Э., на с. 45 предлагает устранить это несоответствие с помощью понятия стандартного состояния, в нашем случае нужно применить стандартную [H]⁰ и рассматривать рН = - lg [H⁺] / [H⁺]⁰ (Примечание. С учетом сказанного выше правильнее будет рН = - lg [H₃O⁺] / [H₃O⁺]⁰). После этого рН становится логарифмом безразмерного отношения. Почти схожие с такими доводы приводятся автором [3] на с.39, добавляя расчет рН с использованием относительной активности ($\overline{a_{H^+}}$) и активности в стандартном растворе ($\overline{a_{H^+}^0}$):

$$\overline{a_{H^+}} = \frac{a_{H^+}}{a_{H^+}^0} = a_{H^+} / \overline{a_{H^+}^0}; \text{ рН} = -\lg \frac{a_{H^+}}{a_{H^+}^0} = -\lg (a_{H^+} / \overline{a_{H^+}^0}) = -\lg \overline{a_{H^+}};$$

$$\text{рН} = -\lg \overline{a_{H^+}}.$$

По нашему мнению, будет правильно и логично если использовать, для точного расчета и словесной формулировки для водородного показателя, предлагаемую нами формулу:

$$\text{рН} = -\lg \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_3O^+}^0}; \text{ рН} = -\lg \overline{a_{H_3O^+}}$$

ЗАКОН (КОНСТАНТЫ) ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Хасанов И.И., Хасанова Р.И.

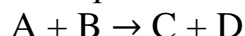
Чеченский государственный университет, Грозный, Россия

khasanov_1951@mail.ru; sms-64@mail.ru

В курсе классической термодинамики не рассматривается скорость химической реакции (основной постулат химической кинетики $V = -\frac{dC}{dt}$).

В 1867 г. (64–67 гг.) К.М. Гульдберг и П. Вааге, на основе экспериментальных данных изучения влияния различных факторов на протекание химических реакций, выявили закономерность, согласно которой (современная формулировка) *скорость химических реакций прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ (действующим массам), т.е. прямо пропорциональна действующим массам.* Это положение и получило название закона действия масс (ЗДМ).

Если необратимая химическая реакция задается схемой:



Тогда с учетом словесной формулировки закона действия масс выражение для скорости химической реакции запишется:

$V_{x.p.} = k \cdot C_A \cdot C_B$ – математическая формулировка закона действия масс (ЗДМ), где: $V_{x.p.}$ – скорость химической реакции ($\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$); k – константа скорости химической реакции при данной температуре в физико – химическом смысле и коэффициент пропорциональности в математическом смысле слова ($\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$);

– C_A и C_B – молярные концентрации реагирующих веществ А и В (моль/л).

Известно, что обратимые реакции приводят к установлению химического равновесия. Причиной установления химического равновесия является выравнивание скоростей прямой и обратной реакций, за счет изменения концентраций реагирующих веществ. Если обратимая химическая реакция задается схемой $A + B \rightleftharpoons C + D$ (1) то, применяя ЗДМ, напишем выражение для скоростей прямой и обратной реакций: $V_{пр.} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B$ (2.); $V_{обр.} = k_2 \cdot C_C \cdot C_D$ (3.)

Скорость прямой реакции максимальная в начальный момент времени убывает, а скорость обратной растет от нуля и, наконец, наступит момент времени, когда эти скорости станут равными. $V_{пр.} = V_{обр.}$ (4).

Такое состояние системы, когда скорость прямой реакции становится равной скорости обратной и называется состоянием химического равновесия. Концентрации, установившиеся в момент равновесия, называются равновесными и обозначаются квадратными скобками с заключением в них формулы соответствующего участника равновесного процесса, например, обозначение [А], следует читать и произносить как – равновесная молярная концентрация А (в целом:

$C_A = [A]$, $C_B = [B]$, $C_C = [C]$, $C_D = [D]$, тогда равенства (2) и (3) примут вид: $V_{пр.} = k_1 [A] \cdot [B]$ (2'); $V_{обр.} = k_2 [C] \cdot [D]$ (3')

С учетом сказанного, в момент химического равновесия из (4) – условие установления химического равновесия, следствием которого является равенство левых частей выражений (2) и (3) следует, что равны и правые части этих тождеств: $V_{пр.} = k_1 [A] \cdot [B]$ (2') $V_{обр.} = k_2 [C] \cdot [D]$ (3)

$k_1 [A] \cdot [B] = k_2 [C] \cdot [D]$ (5) разделив левую и правую части (5) на произведение $k_2 \cdot [A] \cdot [B]$ получим:

$$\frac{k_1 [A] \cdot [B]}{k_2 \cdot [A] \cdot [B]} = \frac{k_2 [C] \cdot [D]}{k_2 \cdot [A] \cdot [B]}, \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (6)$$

находится – *отношение констант скоростей прямой и обратной реакций*, которое тоже является константой. Это отношение именуется *константой химического равновесия* и обозначается $K_{х.р.}$ или K_p

$k_1/k_2 = K_{х.р.}$ (7) с учетом (7), после подстановки в (6), получим

$$K_{х.р.} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (8)$$

константа химического равновесия равна отношению произведения равновесных молярных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных молярных концентраций реагирующих веществ.

В общем виде, если реакция задается схемой: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

(13) то, $K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ (15). Величину K_c называют *концентрационной константой равновесия* обратимой химической реакции.

$K_c = \text{const}$, при p , $T = \text{const}$ (16), тогда

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \text{const}, \text{ при } p, T = \text{const} \quad (17) \quad \text{-ЗХР}$$

Соотношение (17.) является математической записью *закона (константы) химического равновесия (ЗХР)*, согласно которого:

для обратимой химической реакции общего вида $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ при постоянных внешних условиях и установившемся химическом равновесии, константа равновесия K_c есть величина постоянная и она равна отношению произведения степеней равновесных молярных концентраций продуктов реакции, взятых с показателями степеней численно равными их стехиометрическим коэффициентам к произведению степеней равновесных молярных концентраций реагирующих веществ, взятых с показателями степеней численно равными их стехиометрическим коэффициентам. Отождествление закона действия масс и выражений для константы равновесия обратимой химической реакции, рассматриваемой почти всеми авторами различных изданий по химии, выводимых при кинетическом и термодинамическом подходах при достигнутом химическом равновесии, называя выражение (4.38.) законом действия масс – ошибочно. Одним из аргументов является то, $K_c = k_1/k_2$, т.е. – отношение констант скоростей прямой и обратной реакций, являющимися, составляющими этих скоростей.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ 2-МЕТИЛ-1,4-НАФТОХИНОНА В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ РЕЖИМЕ

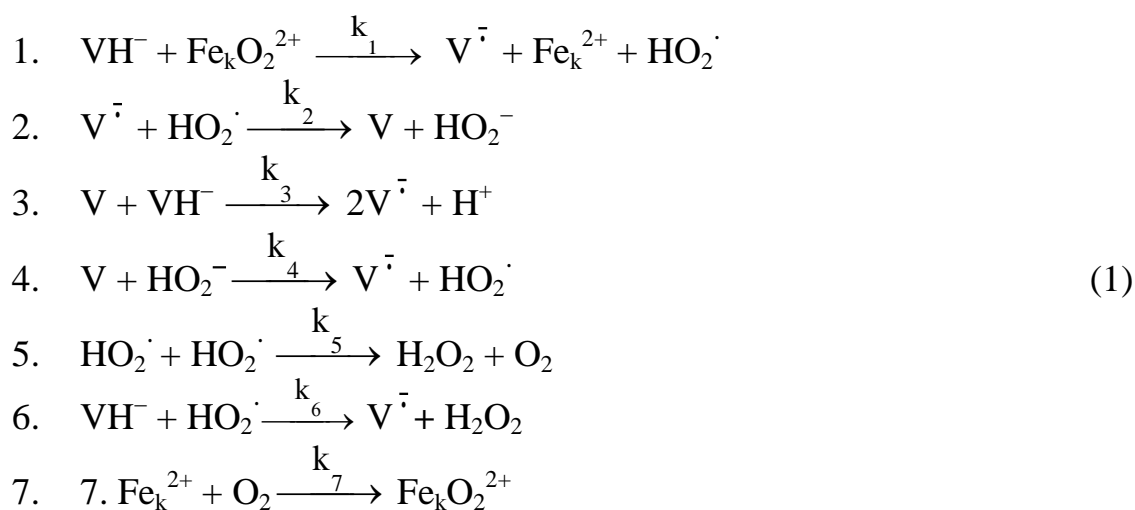
Хасанов И.И., Хасанова Р.И.

*Чеченский государственный университет, Грозный, Россия
khasanov_1951@mail.ru; sms-64@mail.ru*

В качестве основных реакций, протекающих при окислении 2-метил-1,4-нафтодиола в присутствии оксигенированных комплексов железа(II), были использованы схемы из литературы с учетом того факта, что окислителем выступает молекулярный кислород, химически связанный со смешаннолигандным комплексом железа (II) с диметилглиоксимом и азотистым основанием.

Выбор рассматриваемого ниже механизма, на наш взгляд, можно обосновать следующим образом: а) процесс проводился при $pH \sim 7,96 - 8,05$; в этих условиях 2-метил-1,4-нафтодиола находится преимущественно в ионизированной форме в виде VH^- ; б) о том, что именно связанный в оксигенированный комплекс кислород выступает в качестве окислителя, было указано в литературе; в) обратимое взаимодействие кислорода с рассматриваемого типа координационными соединениями подтверждено нами опытным путем, а также по этому вопросу имеются обширные литературные данные; г) на возможность образования частиц типа V^{\cdot} , HO_2^{\cdot} и HO_2^- указано в литературе; д) концентрации оксигенированной и неоксигенированной форм комплекса железа принимались постоянными в соответствии с принципом квазистационарности Боденштейна; концентрация молекулярного кислорода также является постоянной и определяется растворимостью в воде, соответствующей $\sim 10^{-3}$ моль/л.

На основании изложенного схему процесса окисления 2-метил-1,4-нафтохинона можно представить в виде:



Условием реализации колебательного режима является наличие автокаталитических стадий (стадии 2,3), а также регуляции по типу обратной связи (стадии 3,6).

При написании выражения для избыточного производства энтропии введем следующие обозначения: $[VH^-]_{исх} = a$; $[Fe_kO_2^{2+}] = b$; $[V^{\cdot-}] = x$; $[HO_2^{\cdot-}] = y$; $[V] = z$; $[VH^-] = a - x - z = h$; $[OH_2^{\cdot-}] = d$; $[Fe_k^{2+}] = b - l$;

Тогда вариации химического сродства, отнесенных к температуре, для каждой стадии (1-7) кинетической схемы (1) равны:

$$\begin{aligned} \delta(A_{w1}/T) &= -(Q_1/T^2)\delta T + R(\delta h/h) - R(\delta y/y) - R(\delta x/x); \\ \delta(A_{w2}/T) &= -(Q_2/T^2)\delta T + R(\delta x/x) + R(\delta y/y) - R(\delta z/z); \\ \delta(A_{w3}/T) &= -(Q_3/T^2)\delta T + R(\delta h/h) + R(\delta z/z) - 2R(\delta x/x); \\ \delta(A_{w4}/T) &= -(Q_4/T^2)\delta T + R(\delta z/z) - R(\delta x/x) - R(\delta y/y); \\ \delta(A_{w5}/T) &= -(Q_5/T^2)\delta T + 2R(\delta y/y); \\ \delta(A_{w6}/T) &= -(Q_6/T^2)\delta T + R(\delta h/h) + R(\delta y/y) - R(\delta x/x); \\ \delta(A_{w7}/T) &= -(Q_7/T^2)\delta T; \end{aligned} \quad (2)$$

а вариации скоростей реакций соответствуют:

$$\begin{aligned} \delta w_1 &= w_1(\delta h/h) + (E_1/RT^2)w_1\delta T; \quad \delta w_2 = w_2(\delta x/x) + w_2(\delta y/y) + (E_2/RT^2)w_2\delta T; \\ \delta w_3 &= w_3(\delta h/h) + w_3(\delta z/z) + (E_3/RT^2)w_3\delta T; \\ \delta w_4 &= w_4(\delta z/z) + (E_4/RT^2)w_4\delta T; \quad \delta w_5 = 2w_5(\delta y/y) + (E_5/RT^2)w_5\delta T; \\ \delta w_6 &= w_6(\delta h/h) + w_6(\delta y/y) + (E_6/RT^2)w_6\delta T; \quad \delta w_7 = (E_7/RT^2)w_7\delta T \end{aligned} \quad (3)$$

Производная термодинамической функции Ляпунова с учетом соотношений (3.3.18, 3.3.20, 3.3.27 и 3.3.28) имеет вид:

$$\begin{aligned} \int_V (\partial/\partial t)\rho\delta^2 S dV &= V \{ [(\delta x/x)^2 R w_2 + (\delta y/y)^2 R(w_2 + 4w_5 + w_6) + (\delta z/z)^2 R(w_3 + w_4) + (\delta h/h)^2 R(w_1 + w_3 + w_6) + (\delta x/x)(\delta y/y)R(2w_2 + w_6) + (\delta x/x)(\delta z/z)R(-2w_2 - 2w_3 - w_4) + (\delta x/x)(\delta h/h)R(-w_1 - 2w_3 - w_6) + (\delta y/y)(\delta z/z)R(-w_2 - w_4) + (\delta y/y)(\delta h/h)R(-w_1 + 2w_6) + (\delta z/z)(\delta h/h)2Rw_3] + (\delta T/T^2)(\delta x/x)[-w_1E_1 - w_2(Q_2 - E_2) - 2w_3E_3 - w_4E_4 - w_6E_6] + (\delta T/T^2)(\delta y/y)[-w_1E_1 - w_2(Q_2 - E_2) - w_4E_4 - 2w_5(Q_5 - E_5) - w_6(Q_6 - E_6)] + (\delta T/T^2)(\delta z/z)[-w_2E_2 - w_3(Q_3 - E_3) - w_4(Q_4 - E_4)] + (\delta T/T^2)(\delta h/h)[-w_1(Q_1 - E_1) - w_3(Q_3 - E_3) - w_6(Q_6 - E_6)] + (\delta T^2/T^2)[(-1/RT^2)\sum_{i=1}^7 w_i E_i Q_i + K_T F_s/V + \rho v_q C_T/V] \} \end{aligned} \quad (4)$$

Анализ полученного выражения (4) может указать на причины побуждающие потери состояния устойчивости системой и переходу к новому качественному состоянию в целом, и возникновению концентрационных колебаний, в частности.

Проведенный термодинамического анализа показал, что потеря устойчивости при окислении 2-метил-1,4-нафтодиола в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) и проявление концентрационных колебаний в исследуемых системах происходит в результате удаленности протекающих процессов от химического равновесия и, связанной с этим, нелинейности системы, наличия автокаталитических стадий, обратных и термокинетических связей в реакционных средах.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ЭТОКСИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

*Хилько С.Л., Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Невечера О.И.
Институт физико-органической химии и углекислоты, Донецк, Украина
sv-hilko@yandex.ru*

Исследование закономерностей протекания реакций механохимического органического синтеза является важным, поскольку такие реакции идут в одну стадию (механическая обработка порошкообразного материала) при отсутствии растворителей, катализаторов, нагревания и с сокращением общего времени получения продукта [1].

Известно, что галогензамещенные бензойные кислоты широко применяются в органическом синтезе и как антибактериальные средства в технических жидкостях [2].

Целью работы было проведение реакции этоксилирования бензойной кислоты и ее хлорзамещенных с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) механохимическим методом в вибрационном аппарате и исследование продуктов реакции методами ИК спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования.

Механохимические твердофазные реакции бензойной кислоты и ее орто- и мета-хлорзамещенных с ПЭГ-6000 проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм. Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer в таблетках KBr. Количество активных карбоксильных групп определяли методом потенциометрического кислотно-основного титрования.

На рисунках 1–3 приведены ИК спектры компонентов механохимической реакции: бензойных кислот (бензойной, орто- и мета-хлорбензойных кислот), ПЭГ-6000 и продуктов взаимодействия этих кислот с полиэтиленгликолем. О протекании реакций этоксилирования свидетельствуют изменения в ИК спектрах продуктов реакции по сравнению с исходными реагентами. Так, полосы поглощения C=O колебаний ($\nu = 1650-1750$ см⁻¹) смещены в высокочастотную область по сравнению с полосами поглощения карбоксильной группы исходных кислот, изменяются полосы поглощения ОН-колебаний кислот и ПЭГ. Это свидетельствует о том, что –COOH группа является реакционным центром, по которому протекает взаимодействие бензойных кислот с полиэтиленгликолем. По данным потенциометрического титрования растворов бензойных кислот и продуктов их взаимодействия с ПЭГ-6000 в этоксилированном образце уменьшается количество групп –COOH (таблица), что может указывать на участие этих групп в механосинтезе.

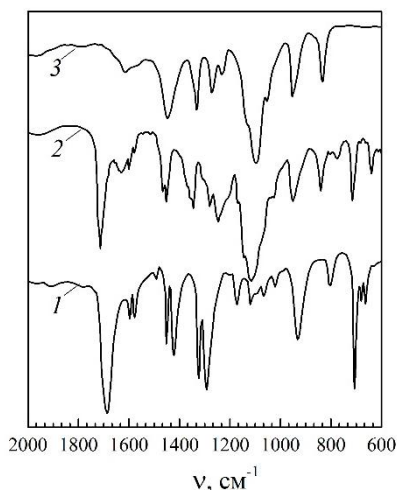


Рисунок 1. ИК спектры в таблетках КВг:
1 – бензойная кислота;
2 – бензойная кислота+ПЭГ-6000;
3 – ПЭГ-6000

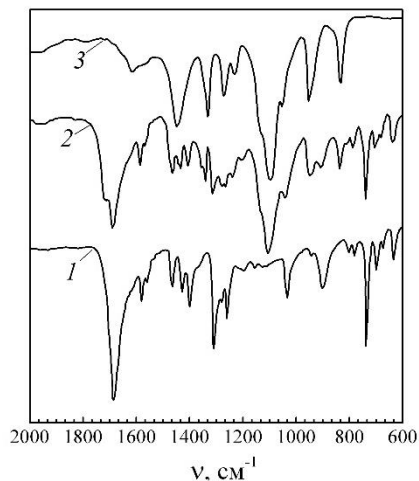


Рисунок 2. ИК спектры в таблетках КВг:
1 – о-хлорбензойная кислота;
2 – о-хлорбензойная кислота+ПЭГ-6000;
3 – ПЭГ-6000

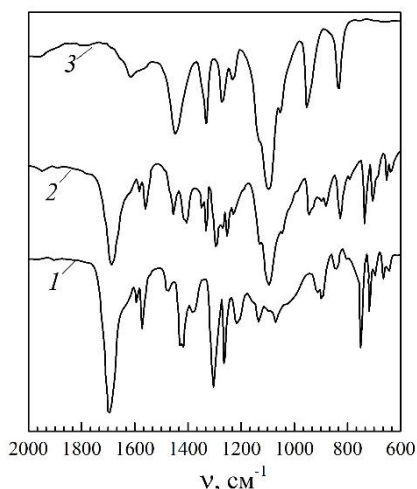


Рисунок 3. ИК спектры в таблетках КВг:
1 – м-хлорбензойная кислота;
2 – м-хлорбензойная кислота+ПЭГ-6000;
3 – ПЭГ-6000

Таким образом, показана возможность протекания реакции твердофазного этоксилирования бензойной кислоты и ее хлорпроизводных.

Таблица. Характеристики бензойных кислот и продуктов их этоксилирования

Кислота	[COOH], мг-экв/г в кислоте	[COOH], мг-экв/г в продукте реакции	Выход продукта реакции, %	Сдвиг полос в ИК спектрах, см ⁻¹	
				$\nu_{C=O}$ в кислоте	$\nu_{C=O}$ в продукте реакции
Бензойная	1,2	1,0	16,7	1688	1714
о-хлорбензойная	1,6	1,2	25	1694	1727
м-хлорбензойная	1,6	1,2	25	1698	1725

Литература

1. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 12. С. 1031-1043.
2. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: Химия, 1990. 560 с.

ТЕНЗИОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЕЙ ЭТОКСИЛИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Хилько С.Л., Рогатко М.И., Шелест В.С.

*Институт физико-органической химии и углехимии, Донецк, Украина
sv-hilko@yandex.ru*

В последние годы перспективным направлением является разработка методов структурной модификации природных соединений с целью создания новых продуктов с заданными свойствами [1].

Механохимические методы иницирования химических реакций обусловлены возможностью эффективного воздействия механических напряжений на реакционную способность твердых тел [2].

Целью работы было проведение реакции этоксилирования природных полиэлектролитов, гуминовых кислот (ГК), полиэтиленгликолем с разной молекулярной массой механохимическим методом в вибрационном аппарате и исследование продуктов реакции методами динамической тензиометрии и кислотно-основного потенциометрического титрования.

Механохимические твердофазные реакции гуминовых кислот с полиэтиленгликолем разной молекулярной массой (ПЭГ-6000, ПЭГ-1500) проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм. После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции многократно промывали водой, отделяя избыток водорастворимых полиэтиленоксидов. Нерастворимые в воде производные этоксигуминовых кислот отделяли центрифугированием. Количество активных кислых групп ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) определяли методом кислотно-основного потенциометрического титрования. Значения рН растворов измеряли на прецизионном рН-метре (Metrohm 744 рН Meter, Швейцария). Растворы солей ГК и продуктов их этоксилирования (50 мл 0,05%) титровали 0,1 н раствором HCl . Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta\text{pH} / \Delta V = f(V_{\text{HCl}})$.

Поверхностное натяжение (γ , мН/м) водных растворов Na-солей ГК при их фиксированной концентрации в широком диапазоне времени жизни межфазной поверхности ($t = 1-10^5$ с) измеряли методом висючей капли с помощью тензиометра РАТ-2Р (SINTERFACE Technologies, Германия). Ошибка при измерении γ не превышала $\pm 0,1$ мН/м.

В продуктах реакций ГК с ПЭГ-6000 и ПЭГ-1500 уменьшается количество $-\text{COOH}$ групп, тогда как количество $-\text{OH}$ групп остается неизменным (таблица). Это указывает на возможность протекания реакции этоксилирования ГК по карбоксильным группам.

С другой стороны, механохимические превращения полимеров связаны с разрывом макромолекулярных цепей, в результате чего реакции могут идти и по другим путям [2, 3].

Таблица. Количество активных функциональных групп в образцах солей гуминовых кислот

Образец	Количество функциональных групп, мг-экв/г	
	[COOH]	[OH]
Исходный гумат натрия, ГН	3,2	3,2
ГН _{ГК} +ПЭГ-6000	2,4	3,2
ГН _{ГК} +ПЭГ-1500	2,2	3,2

Как следует из рисунка, в результате введения этокси групп в структуру макромолекул гуминовых кислот снижается равновесное поверхностное натяжение водных растворов соответствующих Na-солей по сравнению с растворами исходного гумата натрия (ГН). При этом растворы гумата натрия, модифицированного ПЭГ-6000, в большей степени снижают поверхностное натяжения, чем растворы образца, модифицированного ПЭГ-1500. Это связано с тем, что в случае взаимодействия с ПЭГ-6000 в структуру макромолекулы ГК могут внедряться фрагменты этокси групп с большей молекулярной массой, что и приводит к увеличению поверхностной активности этоксилированного образца на границе раздела фаз.

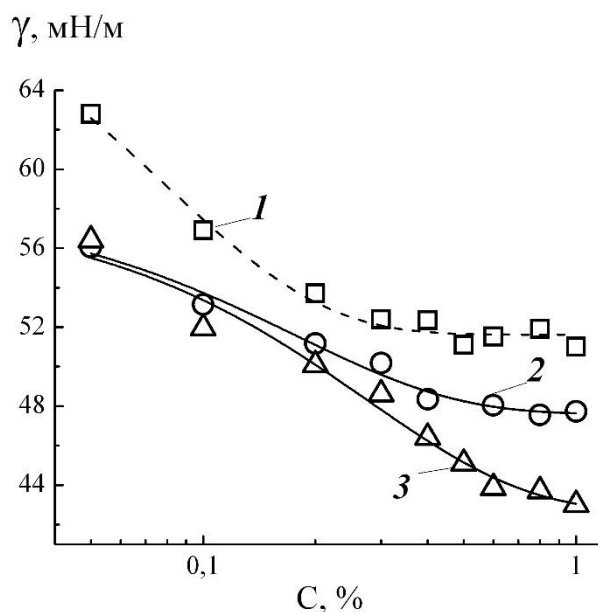


Рисунок. Изотермы поверхностного натяжения растворов солей:
1 – ГН, 2 – ГН_{ГК}+ПЭГ-1500, 3 – ГН_{ГК}+ПЭГ-6000

Литература

1. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение. 1987. 816 с.
2. Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1760-1789.
3. Baláž P. Achimovičová M., Baláž M., Billik P. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. Pp. 7571-7588.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМАТОВ НАТРИЯ С СОЛЯМИ НИКЕЛЯ И МЕДИ

Хилько С.Л., Таперко Г.В., Рогатко М.И.

*Институт физико-органической химии и углекислоты, Донецк, Украина
sv-hilko@yandex.ru*

Гуминовые кислоты (ГК) являются активными комплексообразователями по отношению к солям переходных металлов [1], радионуклидам [2] и различным органическим экотоксикантам [3]. Соли щелочных металлов гуминовых кислот образуют нерастворимые агрегаты при взаимодействии с солями поливалентных металлов и выпадают в осадок при пороговых концентрациях [4].

Можно полагать, что введение в структуру макромолекул гуминовых кислот дополнительного количества функциональных групп будет способствовать возрастанию их комплексообразующей способности.

Модифицирование ГК осуществляли методом механохимического синтеза в реакции с гидроперитом в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu=50$ Гц и амплитуде $A=3,0\div 5,0$ мм. После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции многократно промывали водой. При этом отделяли избыток водорастворимого непрореагировавшего гидроперита, а нерастворимые в воде производные гуминовой кислоты отделяли центрифугированием.

Целью работы было выявление способности аминированных гуматов натрия к образованию комплексов с солями никеля и меди, которую определяли колориметрическим методом при осаждении гуминовых кислот после их взаимодействия с солями этих металлов.

Количество активных функциональных групп ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) определяли как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta p\text{H}/\Delta V=f(V_{\text{HCl}})$.

Растворимость гуматов натрия ($C = 0,2\%$) после их взаимодействия с солями металлов определяли путем построения зависимости отношения оптической плотности при данной концентрации соли металла (A_x) к оптической плотности исходного раствора гумата натрия (A_0) от концентрации соли металла ($C_{\text{ЭЛ}}$): $A_x / A_0 \times 100 = f(C_{\text{ЭЛ}})$

На графиках таких зависимостей (рисунок 1, 2) имеется по два перегиба, по которым определяли первую пороговую концентрацию соли металла (C_1), соответствующую началу процесса образования комплексов и вторую пороговую концентрацию (C_2), которая определяет окончание процесса. Пороговые характеристики получали при решении системы линейных уравнений, как абсциссы точек пересечения прямых, описывающих линейные участки зависимостей ($A_x/A_0 \times 100 = f(C_{\text{ЭЛ}})$).

При взаимодействии гумата натрия с гидроперитом уменьшается количество гидроксильных групп, что указывает на возможность взаимодействия субстратов по $-\text{OH}$ группам, и, одновременно,

увеличивается количество $-\text{COOH}$, которое можно отнести за счет механохимического окисления фрагментов макромолекулы ГК (таблица 1).

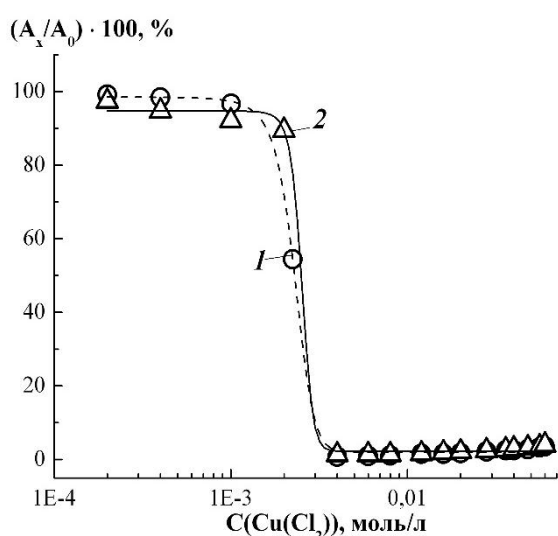


Рисунок 1. Изменение оптической плотности растворов ГН от концентрации CuCl_2 .
1 – ГН, 2 – ГНГК + гидроперит

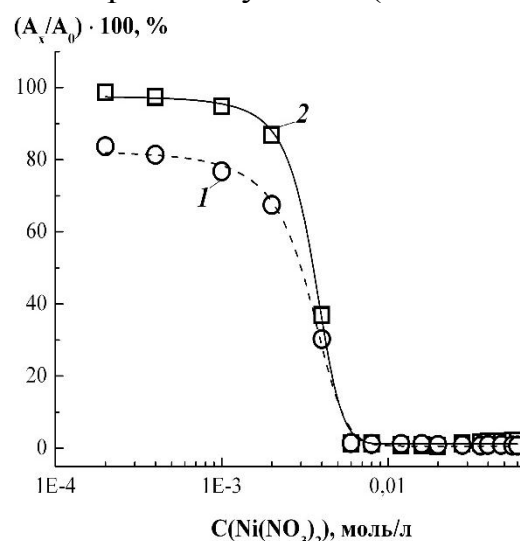


Рисунок 2. Изменение оптической плотности растворов ГН от концентрации $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.
1 – ГН, 2 – ГНГК + гидроперит

Таблица 1. Количество функциональных групп в образцах гуминовых соединений

Образец	Количество функциональных групп, мг-экв/г	
	[ОН]	[COOH]
Исходный гумат натрия, ГН	3,2	3,2
ГНГК + гидроперит	2,0	5,8

Таблица 2. Пороговые характеристики комплексов гуминовых кислот

	C_1 , моль/л	C_2 , моль/л	ΔC , моль/л
CuCl_2			
ГН	0,00089	0,003936	0,003046
ГНГК + гидроперит	0,002096	0,003998	0,001902
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$			
ГН	0,001145	0,004126	0,002981
ГНГК + гидроперит	0,00218	0,005858	0,003678

Как следует из полученных данных, пороги образования комплексов гуматов натрия с солями меди и никеля различаются (таблица 2), что связано с разной комплексообразующей способностью этих катионов металлов.

Литература

1. Terkhia M.C., Taleb F., Gossart P., Semmoud A., Addou A.. Fourier transform infrared study of mercury interaction with carboxyl groups in humic acids // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2008. Vol. 198. Pp. 205-214.
2. Alfassi Z.B. On the complex of humic acid – Am^{3+} // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2002. Vol. 251 (2). Pp. 307-309.
3. Mishima S., Nakagawa T. Effect of non-covalent interactions between organic compounds and humic substances on analytical pervaporation // J. Membrane Science. 2004. Vol. 228. Pp. 1-4.
4. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск: Наука и техника. 1976. 264 с.

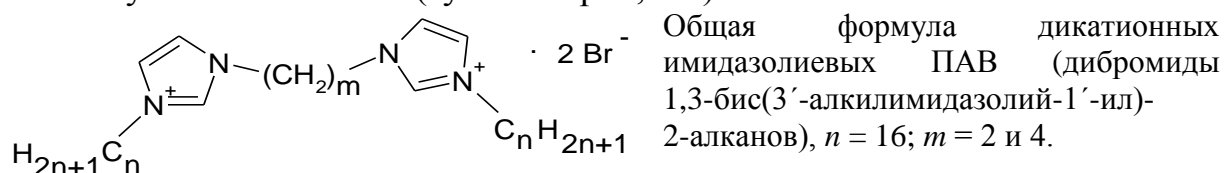
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИКАТИОННЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ С СОЛЯМИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Хилько С.Л., Котенко А.А., Рогатко М.И.

Институт физико-органической химии и углехимии, Донецк, Украина
sv-hilko@yandex.ru

Одним из актуальных направлений химии и химической технологии является исследование адсорбционных свойств смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. В таких смесях возможны проявления эффектов синергизма и антагонизма действия, что имеет как теоретическое значение, так и важные практические применения [1].

Целью работы было исследование поверхностного натяжения растворов смесей дикатионных имидазолиевых ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами и природного полиэлектролита на основе солей гуминовых кислот (гумат натрия, ГН).



Поверхностное натяжение на границе раздела раствор-воздух (γ , мН/м) водных растворов смесей ПАВ измеряли методом формы висячей капли (тензиометр РАТ-2Р SINTERFACE Technologies, Germany).

Как следует из рисунка, по мере увеличения концентрации ГН в смеси с дикатионными ПАВ величина поверхностного натяжения растворов сначала возрастает, достигая значения γ для ГН, а затем падает соответственно с величиной γ для гумата натрия.

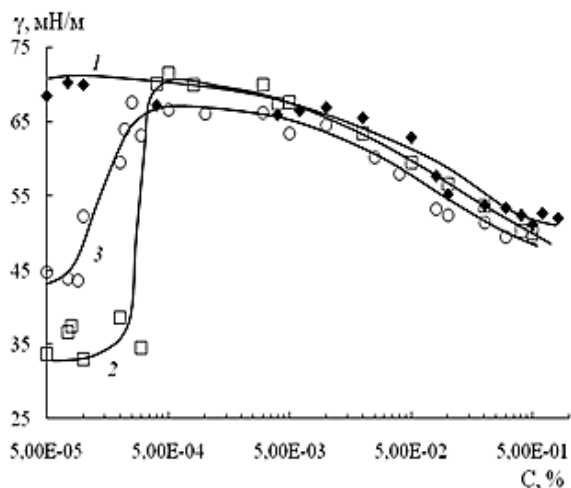


Рисунок. Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов гумата натрия (1) и его смесей с дикатионными ПАВ ($C_{\text{ПАВ}} = \text{const} = 10^{-5}$ М, $\gamma_p = 35$ мН/м) от концентрации гумата натрия:
2 – $m = 2$; 3 – $m = 4$

В этом случае наблюдается конкурентная адсорбция в растворах смесей ПАВ, при этом гумат натрия проявляет более выраженную способность к формированию адсорбционных слоев на межфазной границе.

Литература

1. Rosen M.J., Kunjappu J.T. Surfactants and Interfacial Phenomena. New York: John Wiley & Sons Ltd. 2012. 616 p.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ КАЛИЙ- И НАТРИЙСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Хлопкин А.Е.¹, Большакова Н.Н.¹, Иванова А.И.¹, Дружинина Н.Ю.²

¹*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

²*Военная академия воздушно-космической обороны имени Маршала*

Советского Союза Г.К. Жукова, Тверь, Россия

a.xlopckin@mail.ru

Сегнетоэлектрические кристаллы, используемые в инфракрасной технике, преимущественно принадлежат семейству триглицинсульфата [1]. Настоящая работа поставлена с целью получения информации о диэлектрических свойствах и процессах переполяризации кристаллов триглицинсульфата (ТГС), выращенных при температуре 35°C и содержащих одновременно два лиганда: Na⁺ и K⁺ с концентрацией 3,0 мол.% в растворе.

Динамические процессы переключения кристаллов ТГС: Na⁺:K⁺ изучены по методике Сойлера-Тауэра [2]. Доменная структура кристаллов визуализирована с помощью растрового электронного микроскопа на свежем сколе образца [3]. Кристаллы подвергались высокотемпературному отжигу (~100°C) в течение шести часов с последующим медленным охлаждением. Погрешности при расчете характеристик переключения не превышали 10%.

В таблице приведены результаты измерений и расчета диэлектрических проницаемостей и элементов петли гистерезиса для исследуемых кристаллов при температуре 25°C. В результате отжига величины переключаемой поляризации (P) и эффективной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{эф}$) возрастают, а коэрцитивного поля (E_C), тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) и униполярности (η) уменьшаются.

№	Концентрация Na ⁺ ; K ⁺ ; в растворе, мол %	До и после отжига	ϵ	$\epsilon_{эф}, 10^4$	η	$tg\delta$	$P, 10^{-2}$ Кл · м ⁻²	$E_C, 10^4$ В · м ⁻¹
1	0	до	40	11,5	0,3	0,09	2,4	3,3
		после	50	19,9	0,6	0,09	2,8	3,5
2	3	до	40	4,6	0,4	0,14	2,2	9,3
		после	40	17,8	0,3	0,08	2,3	5,0
3	3	до	50	4,3	0,3	0,17	1,7	8,2
		после	60	8,3	0,2	0,11	2,3	4,9
4	3	до	40	5,4	0,4	0,17	1,8	7,7
		после	50	8,5	0,3	0,14	2,2	5,3

На рисунке 1 для исследованных кристаллов приведены полевые зависимости переключаемой поляризации (а) и рассчитанные из них кривые эффективной диэлектрической проницаемости (б). Видно, что в результате отжига переключаемая поляризация образца возрастает (порядка 18%), а выход на насыщение кривой $P(E)$ наблюдается при меньших напряженностях переполяризующего поля (рисунок 1, а, кривая 2).

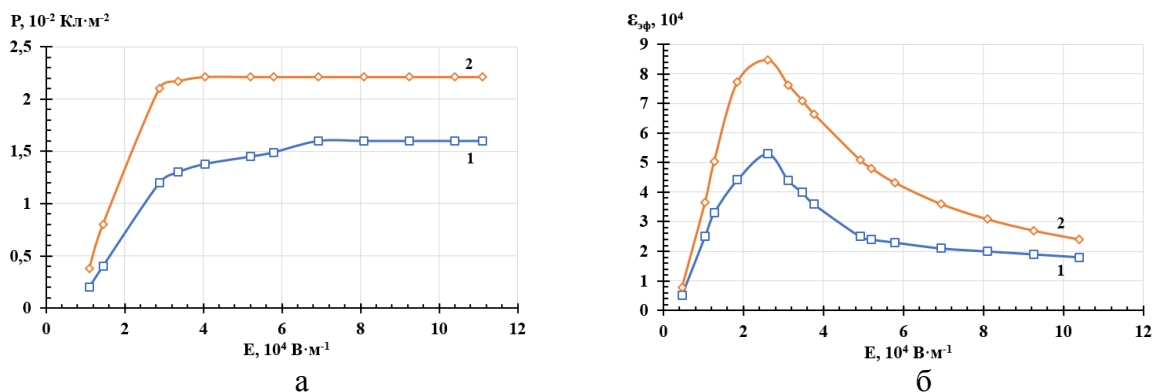


Рисунок 1. Полевые зависимости переключаемой поляризации (а) и эффективной диэлектрической проницаемости (б), полученные для кристалла ТГС: Na⁺:K⁺ (кривые 1 – до отжига, 2 – после отжига)

На рисунке 2 приведены изображения доменных структур исследуемых кристаллов. В матрице основного домена примесного кристалла выявляется незначительное количество линзовидных доменов (б), которые занимают 4% объема образца и имеют размеры порядка 200 мкм и 40 мкм. С ростом ускоряющего напряжения до 2 кВ линзовидные микророзродыши увеличиваются в размерах до 50 мкм (в).

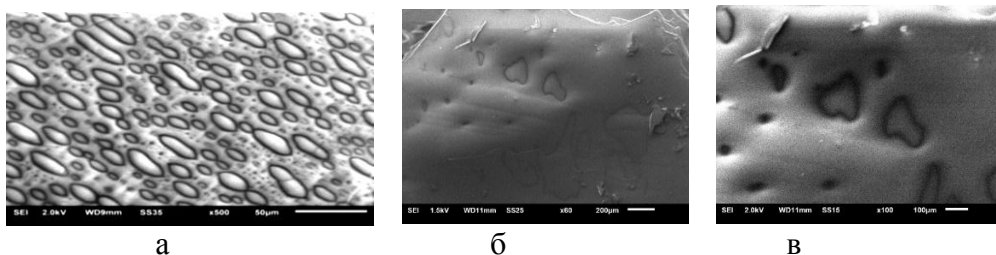


Рисунок 2. Изображения доменной структуры: а – чистого кристалла ТГС, б, в – ТГС: Na⁺:K⁺, полученные при различных ускоряющих напряжениях U_0 : б – 1.5 кВ, в – 2.0

Литература

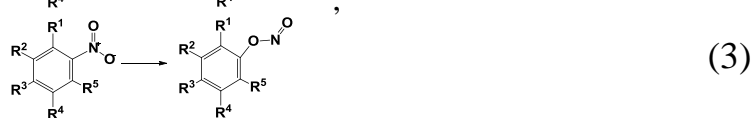
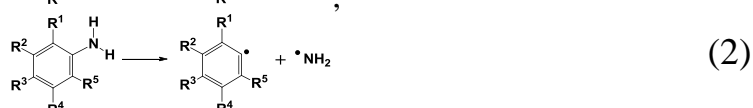
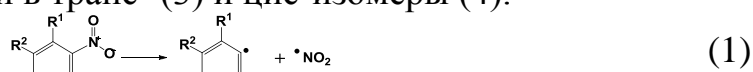
1. Aggarwal M.D., Batra A.K., Guggilla P. et all. Pyroelectric materials for uncooled infrared detectors application // NASA/TM. 2010. Vol. 216373. Pp. 27-29.
2. Богомолов А.А. Иванов В.В. Физика сегнетоэлектрических явлений. Тверь. 2014. 160 с.
3. Иванова А.И. Гречишин Р.М. Большакова Н.Н. Беляков В.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 9. С. 49-53.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПЕРВИЧНОГО АКТА ГАЗОФАЗНОЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ИЗОМЕРНЫХ МОНОНИТРОАНИЛИНОВ

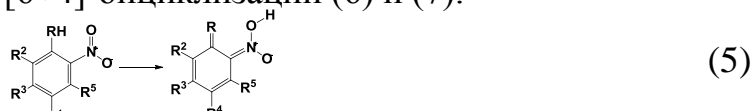
Николаева Е.В., Чачков Д.В., Шамов А.Г., Храповский Г.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия
nikol_ek@mail.ru

Квантово-химическим методом функционала плотности ВЗLYP/6-31+G(2df,p) проведены расчеты различных альтернативных механизмов первичного акта газофазной мономолекулярной термодеструкции 2-, 3- и 4-нитроанилинов [1]: радикальные отрывы группы NO₂ (1) и NH₂ (2), нитро-нитритные перегруппировки в транс- (3) и цис-изомеры (4):



Кроме того для 2-нитроанилина были изучены механизмы образования [(1Z,6E)-6-иминоциклогекса-2,4-диене-1-илидине]-азиниковой кислоты (аци-формы) (5) и процессы [6+4]-бициклизации (6) и (7):



а для 3- и 4-нитроанилинов – реакции [6+4]-бициклизации (8) и (9), (10) соответственно:

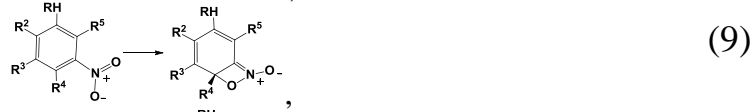


Таблица 1. Активационные параметры – энтальпии (ΔH^\ddagger , кДж/моль), энергии (ΔE^\ddagger , кДж/моль), предэкспоненциальные множители ($\lg A$, л.е.) альтернативных реакций первичного акта газофазного мономолекулярного распада 2-, 3- и 4-нитроанилинов, рассчитанные методом B3LYP/6-31+G(2df,p)

Соединение	2-нитроанилин						
Реакция	(1)	(2)	(4)	(3)	(6)	(7)	(5)
ΔH^\ddagger	299.7	438.0	297.5	260.2	258.2	250.9	172.8
ΔE^\ddagger	302.1	440.5	300.0	262.7	260.6	253.3	175.3
$\lg A$	–	–	17.2	12.4	12.4	12.4	12.9
Соединение	3-нитроанилин						
Реакция	(1)	(2)	(4)	(3)	(8)	(9)	
ΔH^\ddagger	285.7	420.0	284.8	258.0	262.2	269,8	
ΔE^\ddagger	288.2	422.5	287.2	260.5	264.7	272,5	
$\lg A$	-	-	17.5	13.5	12.5	12,5	
Соединение	4-нитроанилин						
Реакция	(1)	(2)	(4)	(3)	(10)		
ΔH^\ddagger	302.6	429.8	301.6	272.6	251.6		
ΔE^\ddagger	305.1	432.3	304.1	275.1	254.1		
$\lg A$	-	-	17.4	13.3	12.6		

В результате исследования подтверждено, что на начальной стадии термического разложения 2-нитроанилина наиболее вероятна его изомеризация в *аци*-форму (5): расчетное значение энтальпии активации для этой реакция (172.8 кДж/моль) имеет наименьшую величину среди альтернативных процессов первичного акта (таблица 1) и заметно ниже экспериментальной оценки 234.7 кДж/моль [2]. При этом надо отметить, что по данным расчета сигматропный сдвиг атома водорода от атома азота группы NH_2 к атому кислорода группы NO_2 и поворот вновь образующейся связи HO в группе $=\text{N}(\text{O})\text{OH}$ для 2-нитроанилина протекает в одну стадию (5).

При относительно высоких температурах при термодеструкции 3- и 4-нитроанилинов будут конкурировать два процесса – радикальный распад (1) и нитро-*цис*-нитритная перегруппировка (4), имеющие близкие значения аррениусовских параметров. Увеличение аррениусовских параметров для процесса (4) вероятно связано с тем, что в переходном состоянии этой реакции значительно вытянута связь CN (более, чем 300 пм). При относительно низких температурах для 3-нитроанилина наиболее энергетически выгодным первичным актом термораспада является нитро-*транс*-нитритная перегруппировка (3). Для 4-нитроанилина таким каналом является [6+4]-бициклизация в (6R)-7-окса-8-азабицикло-[4.2.0]-окта-1(8),2,4-триене-4-амин-8-оксид (10). Именно эти процессы имеют самые низкие барьеры среди альтернативных для соответствующих соединений (таблица 1.).

Литература

1. Николаева Е.В., Храпковский Г.М., Шапов А.Г. // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23 (12). С. 20-26.
2. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А., Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука. 1996. 223 с.

КОМПЛЕКСНЫЙ АНГАРМОНИЗМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

Христов А.В., Червинский Д.А., Шелест В.В.

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина
efbji@list.ru*

Развитие нанотехнологий, поиски альтернативных источников энергии, развитие биофизики, физической химии и генетики вызвали интенсивное изучение многокомпонентных систем и высокомолекулярных биологических объектов (миоглобин, геном и т.д.). В связи с этим внимание снова обращено к относительно простым, но эффективным универсальным математическим методам описания свойств вещества, только уже на расширенном базисе и в более продвинутой интерпретации. Такая стратегия теоретического изучения сложных систем в физике конденсированного состояния и химической термодинамике помогает обнаружить общие принципы, скрывающиеся за разнообразием систем и свойств.

С нашей точки зрения в качестве необходимой предпосылки понимания и решения фундаментальных проблем необходимо с самых общих позиций рассматривать ангармонизм. Принципиальным положением при учете ангармонизма является то, что ангармонизм как явление неразрывно связан с устойчивостью равновесного состояния системы. При этом ангармонизм должен быть комплексным, то есть, наряду с гармонической частью гамильтониан осциллятора содержит как линейный член, так и нелинейные составляющие. Более того, линейная часть должна присутствовать обязательно, а нелинейные, по крайней мере, должны быть третьей и четвертой степеней.

Мощным методом описания фазовых переходов (ФП) является теория, называемая термодинамикой устойчивости фазового состояния. В общепринятом смысле ФП – это коллективное явление, происходящее в системе при строго определенных значениях T , P и других величин, тогда как в реальности часто встречаются ФП, протекающие на конечном интервале изменения термодинамических сил (ΔT , ΔP). Формализм термодинамики устойчивости фазового состояния, описывая классические ФП I и II родов, предоставляет мощный аппарат описания таких ФП, называемых разными авторами «смешанным», «размазанным типом», «переходом типа смещение».

Согласно термодинамике устойчивости необходимым условием устойчивости фазы является положительность второй вариации энергии Гиббса $\delta^2 G > 0$, что влечет положительность детерминанта устойчивости D_{st} :

$$D_{st} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} > 0 \text{ и } \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S > 0. \quad (1)$$

Условия $0 \leq D_{st} \leq \infty$ и $D_{st} = 0$ определяют границу устойчивости фазы. Можно показать, что в диагональном представлении D_{st} , записанный через термодинамические производные, выражается в конечном виде через следующие коэффициенты:

$$D_{st} = \left(\frac{T}{C_P} \right) \left(\frac{K_S}{V} \right) = \left(\frac{T}{C_V} \right) \left(\frac{K_T}{V} \right), \quad (2)$$

где K_T , K_S – изотермический и адиабатический коэффициенты упругости соответственно. В (2) ангармонизм содержится в скрытой форме. Опираясь на такие параметры ангармонизма, как α_P – изобарический коэффициент теплового расширения и параметр Грюнайзена γ_G , D_{st} выражается через параметры ангармоничности. Параметры γ_G и α_P характеризуют комплексное ангармоническое состояние системы и связаны соотношением Грюнайзена

$$\gamma_G = \left(\frac{V}{C_V} \right) \alpha_P K_T. \quad (3)$$

Очевидно, в общем случае параметры ангармонизма γ_G , α_P зависят от температуры и давления.

В терминах ангармонизма D_{st} приобретает вид:

$$D_{st} = \frac{T}{V^2} \frac{\gamma_G}{\alpha_P} = \frac{-1}{(V^2 \alpha_P \alpha_S)}. \quad (4)$$

Термодинамика устойчивости позволяет наряду с формулами (4) найти и альтернативные соотношения, используя калориметрические коэффициенты. В частности, используя коэффициенты, которые определяются на множестве (V, T) , когда $P = \text{const}$, а также, соответственно, на множестве (P, T) , когда $V = \text{const}$, получаем для теплоты изотермического сдвливания и теплоты изотермического расширения:

$$l_T^{(P)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{T}{V} \right) C_V \gamma_G, \quad (5)$$

$$l_T^{(V)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T = -TV \alpha_P. \quad (6)$$

Детерминант устойчивости при этом, учитывая также теплоту изобарического расширения $m_P^{(T)}$ и теплоту изохорического сдвливания $m_V^{(T)}$ на множестве (P, V) выглядит так:

$$D_{st} = -\frac{T}{C_V} \frac{l_T^{(P)}}{l_T^{(V)}} = \frac{T}{C_P} \frac{m_P^{(T)}}{m_V^{(T)}}. \quad (7)$$

Учитывая, что явление ангармонизма присуще всем динамическим явлениям в конденсированной среде, и так как D_{st} отвечает за фазовое равновесие термодинамической системы, приходим к выводу, что фазовое состояние определяется комплексной ангармоничностью через термодинамические коэффициенты механического и теплового типа.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

Червинский Д.А., Шелест В.В.

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина
chervin@dfti.donbass.com

Формализм внешних дифференциальных форм имеет широкий спектр приложений [1-3]. Авторы используют один из способов такого приложения, связанный с методологией якобианов, тогда как ранее использовались дифференциальные соотношения различного характера [1,2].

Как в физике, так и в математике часто ставится задача перехода от одних переменных к другим, традиционно решаемая при помощи якобианов. В исчислении внешних дифференциальных форм переход от одних переменных (u, v) к другим (x, y) записывается как

$$\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v = J \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y$$

Авторами предлагается формально переписать указанное соотношение в виде дроби

$$J \equiv \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}$$

По сути дела предлагается другая форма якобиана. В развернутом виде эта формула запишется как

$$J = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} = \frac{\tilde{d}v \wedge \tilde{d}x}{\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x} - \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}x}{\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x} \cdot \frac{\tilde{d}v \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}$$

Обратная связь будет иметь вид

$$J^{-1} \equiv \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}$$

Очевидно, $J \cdot J^{-1} = 1$.

Авторы показывают, что правила работы с отношениями 2-форм аналогичны правилам работы с обычными дробями. Приведены примеры применения такого аппарата в термодинамике (более широкий спектр подобных соотношений дан в [3]).

Рассмотрим преобразование некоторых термодинамических величин, связанных с ангармонизмом и калориметрией. Так, параметр Грюнайзена запишется в виде [2,3]

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V}$$

Получим упомянутое равенство в стандартном виде с использованием внешних дифференциальных форм.

$$\begin{aligned}\gamma_G &= \frac{V}{C_v} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} = \frac{V}{C_v} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} = \frac{V}{C_v} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} = \\ &= -\frac{V}{C_v} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{V}{C_v} \alpha_P K_T\end{aligned}$$

Преобразуем теперь параметр γ_G , выразив его через термодинамические коэффициенты. Исходя из определения (3), при учете калибровочного соотношения $(\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V)/(\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T)=1$ [1,2] (или $\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V = \tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T$) будем иметь

$$\begin{aligned}\gamma_G &= V \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}U\Lambda\tilde{d}V} = V \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}U\Lambda\tilde{d}V} \cdot 1 = V \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}U\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} = V \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}U\Lambda\tilde{d}V} = \\ &= -V \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{1}{(\tilde{d}U\Lambda\tilde{d}V)/(\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V)} = \\ &= \frac{V}{C_v} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} = -\frac{V}{C_v} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}S} \cdot \frac{C_v}{T} = \\ &= -\frac{V}{T} \cdot \frac{1}{(\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}S)/(\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S)} = -\frac{V}{T} \cdot \frac{1}{V\alpha_s} = -\frac{1}{T\alpha_s}.\end{aligned}$$

Также вышеуказанным методом можно получить выражение для изобарической теплоемкости:

$$\begin{aligned}C_p &= T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} = T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} = \\ &= T \left\{ \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} - \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \right\} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} = \\ &= T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} \right\} = T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} = \\ &= T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} = \\ &= T \left\{ \frac{C_v}{T} - \frac{1}{V\alpha_s} \cdot \frac{C_v}{T} \cdot V\alpha_p \right\} = C_v \left\{ 1 - \frac{\alpha_p}{\alpha_s} \right\}.\end{aligned}$$

Равенство (12) эквивалентно важному термодинамическому соотношению между теплоемкостями $C_p / C_v = (\alpha_s - \alpha_p) / \alpha_s$.

Литература

1. Шелест В.В., Червинский Д.А. // ФТВД. 2020. Т. 30. № 3. С. 33.
2. Шелест В.В., Христов А.В. // ФТВД. 2019. Т. 29. № 4. С.73.
3. Шелест В.В., Христов А.В., Червинский Д.А. // ФТВД. 2020. Т. 30. № 4. С. 18.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ РАДИКАЛОВ Н-ГЕПТАНОЛА В РАМКАХ QТАИМ

Чернова Е.М.¹, Туровцев В.В.^{1,2}, Орлов Ю.Д.¹

¹Тверской государственной университет, Тверь, Россия

²Тверской государственной медицинский университет, Тверь, Россия

Chernova.EM@tversu.ru

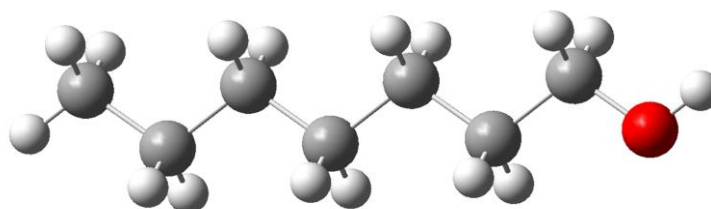
Развитие технологий синтеза веществ с заданными свойствами опирается на знание физико-химических характеристик участвующих в реакциях молекул и радикалов. Возникающие в ходе химических реакций свободные радикалы (R^\bullet) являются высокорекреационными частицами с малыми временами жизни, что резко ограничивает возможности экспериментальных методов.

Согласно теореме Хоэнберга-Кона [1] свойства соединений являются функционалом распределения электронной плотности ($\rho(r)$). Современные квантовые методы способны вычислить $\rho(r)$ молекул с высокой точностью, разделить $\rho(r)$ с помощью процедур “квантовой теории атомов в молекуле” (QТАИМ [2]) на электронные бассейны ($\rho_{\Omega(r)}$) и “топологические” атомы (Ω) и сопоставить каждому Ω физические характеристики.

В настоящей работе проведено исследование электронного строения радикалов н-спиртов, использована молекула н-гептанола и ее производные радикалы (Схема) и оценено влияние свободной валентности на распределения электронной плотности углеводородного скелета.

Схема

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ – ГЕПТАНОЛ



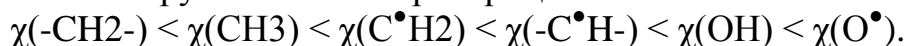
Радикалы гептанола

1. $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
2. $\text{CH}_3\text{-C}^\bullet\text{H-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
3. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}^\bullet\text{H-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
4. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}^\bullet\text{H-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
5. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}^\bullet\text{H-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
6. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}^\bullet\text{H-CH}_2\text{-OH}$
7. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}^\bullet\text{H-OH}$
8. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}^\bullet$

Молекула н-гептанола и н-гептанольные радикалы выбраны потому, что здесь можно непротиворечиво определить электронные параметры стандартных и возмущенных групп и оценить действие источников возмущения.

Оптимизация строения н-гептанола и его радикалов была проведена в Gaussian 03 [3] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 6d 10f. Электронные интегральные характеристики Ω : заряд ($q(\Omega)$), доля электронной плотности неспаренного электрона в бассейне Ω ($\sigma(\Omega)$), полная энергия ($E(\Omega)$), объем ($V(\Omega)$) и др., были рассчитаны посредством AIMALL [4].

Введение электронных интегральных параметров позволяет количественно охарактеризовать такое явление как переносимость групп и использовать его в аддитивных схемах расчета экстенсивных свойств. Исходя из зарядовых характеристик стандартных атомных групп составлена шкала групповых электроотрицательностей:



По полученным характеристикам было оценено индуктивное воздействие возмущающих центров, определено влияние свободной валентности кислороде и углероде на остальную часть цепи. Отметим, что фрагменты, не подверженные влиянию свободной валентности, имеют такие же свойства, что и в молекулах спиртов, алканов и их радикалах [5-8]. Это позволяет провести осмысленную фрагментацию молекул и использовать полученный набор фрагментов при моделировании свойств еще не изученных соединений.

Литература

1. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1964. Vol. 136. P. 864.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
3. Frisch M.J. et.all. Gaussian 03. Revision E.1. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
4. AIMALL (version 17.01.25), Todd A.Keith 2017 (<http://aim.tkgristmill.com>)
5. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 2. С. 225.
6. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 2. С. 313.
7. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2015. № 4. С. 18-24.
8. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Химическая физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 10-14.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ СОПРЯЖЕННЫХ РАДИКАЛОВ

Чернова Е.М.¹, Туровцев В.В.^{1,2}, Орлов Ю.Д.¹

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²Тверской государственный медицинский университет, Тверь, Россия

Chernova.EM@tversu.ru

Согласно теореме Хоэнберга-Кона [1] свойства соединений являются функционалом распределения электронной плотности ($\rho(r)$). При этом, если соединения или их фрагменты имеют одинаковое электронное строение, то свойства таких соединений или фрагментов также одинаковы. Современные квантовые методы способны вычислить молекулярную $\rho(r)$ с высокой точностью, разделить $\rho(r)$ с помощью процедур “квантовой теории атомов в молекуле” (QTAIM [2]) на электронные бассейны ($\rho_\Omega(r)$) – “топологические” атомы (Ω) – и на основе $\rho_\Omega(r)$ сопоставить каждому Ω физические характеристики.

Отрыв водорода рядом с кратной связью ведет к перераспределению электронной плотности по значительному объему фрагмента, а атомная группировка, включающая большую часть электронной плотности неспаренного электрона, называется радикальным центром [3,4]. Итоговая структура радикала (каноническая форма) может быть представлена несколькими способами. Таким образом, один и тот же радикал с квантовой точки зрения отвечает двум и более классическим структурам.

В настоящей работе рассматривались сопряженные радикалы, в которых значительный по размеру радикальный центр соседствует с кратной связью (Схема):

Строение радикала согласно $\rho(r)$	Канонические формы
$CH \cong C \cong C = CH_2$	$CH \equiv C - C^\bullet = CH_2$ $C^\bullet H = C = C = CH_2$
$CH_2 \cong CH \cong C = CH_2$	$CH_2 = CH - C^\bullet = CH_2$ $C^\bullet H_2 - CH = C = CH_2$
$CH \cong C \cong C = CH - CH_3$	$CH \equiv C - C^\bullet = CH - CH_3$ $C^\bullet H = C = C = CH - CH_3$
$CH_2 \cong CH \cong C = CH - CH_3$	$CH_2 = CH - C^\bullet = CH - CH_3$ $C^\bullet H_2 - CH = C = CH - CH_3$

Оптимизация геометрий выбранных соединений (молекул и радикалов) проводилась в Gaussian 03 [5] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 6d 10f. Все электронные характеристики найдены посредством программы AIMALL [6].

Исследование распределения $\rho(r)$ молекулы и ее частей $\rho_\Omega(r)$ позволяет оценить внутримолекулярные взаимодействия и соотнести их с классическими химическими понятиями: такими как, индуктивный эффект, электроотрицательность, радикальный центр, реакционный центр, свободная валентность и др. Сравнение атомных и групповых электронных

параметров позволяет выделить «стандартные» (переносимые), «возмущенные» (частично переносимые) и «непереносимые» фрагменты [7, 8], которые используются при создании аддитивно-групповых и других феноменологических схем прогнозирования физико-химических свойств.

Рассмотрение распределения доли неспаренного электрона по структуре радикала показало, что наличие кратной связи рядом с радикальным центром не влияет на структуру двойной связи и связанной с ней группы. Однако изменяется распределение доли неспаренного электрона по бассейнам атомов внутри радикального центра. Исходя из этого, аддитивно-групповой метод должен включать дополнительные группы – Cs-(Cds)(Cd) и Cs-(Cs)(Cd).

В литературе встречаются структуры радикалов, когда только одна из канонических форм охарактеризована энтальпией образования. Отметим, что в этом случае такой же энтальпией будет обладать и другая структура сопряженного радикала, имеющая такое же распределение $\rho(r)$, но отличающаяся молекулярным графом (канонической формой).

Литература

1. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1964. Vol. 136. P. 864.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
3. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Ситников В.Н., Емельяненко В.Н., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2016. Т. 57. № 3. С. 453-460.
4. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 6. С. 1315-1320.
5. Frisch M.J. et.all. Gaussian 03. Revision E.1. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
6. AIMALL (version 17.01.25), Todd A.Keith 2017 (<http://aim.tkgristmill.com>)
7. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 29.
8. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 2. С. 225-231.

ГИДРИРОВАНИЕ НИТРОГРУППЫ НА ПРИМЕРЕ НИТРОБЕНЗОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАЛЛАДИЕВОГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Шарапова М.Д., Никошвили Л.Ж.

*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
dizajka98@mail.ru*

Исследование реакций жидкофазного гидрирования нитросоединений является актуальной задачей [1-4]. Гидрирование нитросоединений – важный производственный процесс получения аминов, которые являются ценными химическими промежуточными соединениями, широко используются в производстве фармацевтических препаратов, полимеров, пестицидов, взрывчатых веществ и красителей. Таким образом, перспективным направлением является создание высокоэффективных (активных и селективных) каталитических систем восстановления ароматических нитросоединений в соответствующие амины.

В рамках данной работы, исследовано поведение палладиевого катализатора на основе сверхсшитого полистирола марки MN100 в реакции гидрирования нитробензола. Катализатор Pd/MN100, содержащий по данным элементного анализа 1%(масс.) Pd, был синтезирован методом пропитки носителя раствором ацетата палладия в тетрагидрофуране. Гидрирование нитробензола (1 ммоль) проводилось при температуре 40°C в среде этанола в присутствии борогидрида натрия (NaBH₄). Анализ проб катализата осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии с применением газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Помимо целевого продукта (анилина) в катализате были обнаружены азобензол и азоксибензол.

В ходе исследования влияния количества катализатора на зависимость конверсии нитробензола от времени было выявлено, что увеличение загрузки катализатора с 0.02 г до 0.05 г приводит к пропорциональному возрастанию скорости реакции – конверсия нитробензола достигает 98% за 5 минут реакции. При этом селективность по отношению к анилину составляет 91%. В дальнейшем планируется изучение влияния природы восстановителя на проведение реакции гидрирования нитрогруппы на примере гидрирования нитробензола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-19-00386).

Литература

1. Abdullaev M.G., Klyuev M.V. // Pharm. Chem. J. 2005. Vol. 39. P. 655.
2. Obratsova I.I., Eremenko N.K., Velyakina Yu.N. // Kinetics and Catalysis. 2008. Vol. 49. P. 401.
3. Relvas J. et.all. // Catalysis Today. 2008. Vol. 133. P. 828.
4. Pietrobon L. et.all. / Applied Catalysis A, General. 2020. Vol. 598. P.175.

БИОКОАГУЛЯЦИЯ/ОСАЖДЕНИЕ ГУМАТОВ КАЛИЯ ЭКЗОБЕЛКАМИ МИКРОМИЦЕТОВ

Шевкопляс В.Н.¹, Дорошкевич Н.В.^{2,3}

Институт физико-органической химии и углехимии, Донецк, Украина

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

³Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

v-shevkoplyas@ukr.net

Согласно общепринятым представлениям, микроскопические грибы (микробицеты) продуцируют в среду культивирования экзобелки – продукты-метаболиты и ферменты различной природы, обладающие сильными окислительными свойствами. Все это позволяет грибу более эффективно усваивать углеродный субстрат для своей жизнедеятельности.

Целью работы было подтверждение тезиса о том, что экзобелки микробицетов способны взаимодействовать с гуматами калия (ГК) с образованием высокомолекулярных комплексов, которые первоначально конденсируются и в виде коагулята осаждаются.

Для получения ГК был использован бурый уголь Днепровского бассейна ($C^{daf} = 66,8\%$) из которого по общепринятой методике получали водорастворимую фракцию угля – ГК [1]. Для наработки экзобелки (далее биологический коагулянт, БК), был использован микробицет рода *Penicillium*, выращенный на суслевой среде в течение 5 месяцев при температуре 22°C. Отработанную культуральную жидкость (КЖ) фильтровали, а общее количество внеклеточного белка (С) в КЖ определяли на спектрофотометре СФ-26 при длине волны 595 нм методом Бредфорда [2]. Согласно предложенной методике, содержание БК в КЖ составляло 42,9 мкг/мл.

Согласно методике проведения эксперимента, в пробирки с КЖ (20 см³), содержащую заданное количество БК (мкг/мл), добавляли 0,2%-ный раствор ГК и затем определяли скорость и время коагуляции/осаждения ГК. Для получения более достоверной информации о процессе взаимодействия ГК с БК в эксперименте использовался широкий спектр соотношений ГК÷БК от 50:1 (избыток ГК) до 1:20 (избыток БК), чтобы найти необходимое количество БК, способное выявить минимальный порог коагуляции ГК и последующее его осаждение. Для всех опытов фиксировалось время коагуляции/осаждения ГК и определялась эффективность процесса. Исходная величина рН 0,2%-ного раствора ГК составляла 5,85, а КЖ микробицета – 2,65.

Определено, что скорость и время коагуляции/осаждения зависит от соотношения ГК÷БК в исследуемом растворе. При соотношении 2,37:1 (ГК÷БК) или 0,00141 г/мл ГК÷12,73 мкг/мл БК происходит полное осаждение ГК. На основании полученных данных были построены кривые, позволяющие проследить за процессом коагуляции/осаждения ГК в широком диапазоне значений ГК÷БК.

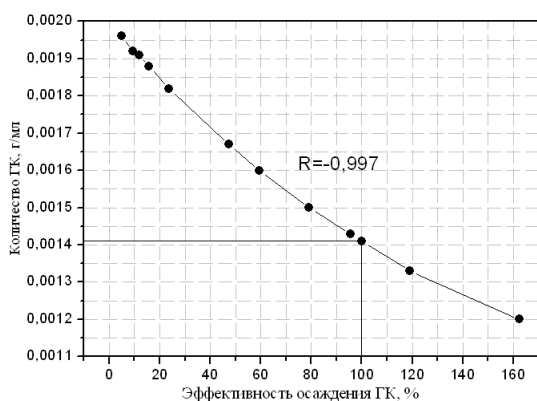


Рисунок 1. Эффективность осаждения ГК от его количества в растворе в диапазоне соотношений от 20:1 (ГК÷БК) до 1:1 (ГК÷БК)

На рисунке 1 показана эффективность осаждения ГК от его количества в растворе в диапазоне соотношений от 20:1 до 1:1 (ГК÷БК), которая хорошо описывается уравнением: $y = 0,00195 - 0,000005x$ с высоким коэффициентом $R = 0.997$.

Согласно рисунка 2, время осаждения ГК существенно зависит от содержания БК в растворе. Наиболее интенсивно этот процесс протекает в интервале значений БК от 15 до 10,5 мкг/мл.

Избыточное количества БК существенно не влияет на осаждение ГК. Одновременно с этим интенсивно снижается рН-среды от значений 5,8 до 2,75 и в дальнейшем величина БК не оказывает влияние на величину рН (рисунок 3).

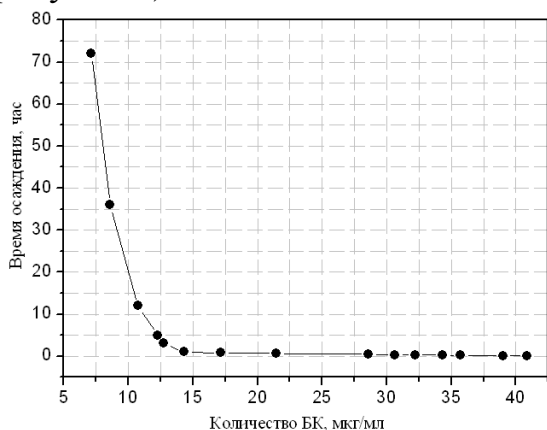


Рисунок 2. Время оседания ГК от содержания БК в растворе

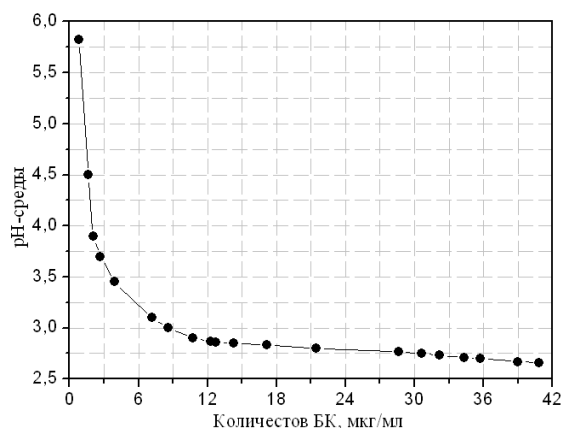


Рисунок 3. Изменения рН-среды от содержания БК в растворе

Согласно полученным результатам, взаимодействие БК с ГК может происходить по месту амино- и карбоксильных групп (NH_2 -, COOH -) полипептидной цепи экзобелков с кислородсодержащими группами ГК (спиртовые гидроксилы – OH , карбонильные – COO -, хиноидные – C=O), с образованием большого числа водородных связей, которые сшивают растворенные частички (коллоиды) ГК и таким образом вызывают коагуляцию последних. Это свойство БК можно использовать в дальнейшем в качестве реагента (экспресс-метода) для обнаружения и выделения из водных растворов органических соединений различных классов.

Литература

1. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытание углей. М.: Недра. 1983. 301 с.
2. Дарбе А. Практическая химия белка. М.: Мир. 1989. 623 с.

ВЛИЯНИЕ ДБАВОК СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФИЗИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МАКРОМИЦЕТОВ

Дорошкевич Н.В.^{1,2}, Шевкопляс В.Н.³

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

²Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

³Институт физико-органической химии и углехимии, Донецк, Украина

v-shevkoplyas@ukr.net

Общеизвестно, что питательный субстрат является одним из основных показателей, который определяет жизнедеятельность макромицетов [1]. Изменение питательной среды, например добавка соли тяжелого металла, способна существенно повлиять на физиологические показатели гриба. Предварительными исследованиями было установлено [2], что граничной концентрацией добавки соли к питательной среде, которую гриб может использовать в процессе своей жизнедеятельности является концентрация $0,1 \cdot 10^{-2}$ М раствор.

Целью данной работы является установление влияния добавки солей тяжелых металлов на физиологические показатели макромицета, как индикатора мониторинга загрязнения окружающей среды.

Культуры гриба *P. Ostreatus* (сем. *Pleurotacea*) выращивали в колбах (250 мл) на обогащенной питательной среде – сусло (4° по Балингу) в течение 6 мес. при температуре 26°С. С целью выяснения влияния соли тяжелого металла на рост гриба к приготовленной питательной вносили добавку соли в количестве $0,1 \cdot 10^{-2}$ М раствор. Физиологические показатели гриба определяли по методике [3]. Величина рН приготовленной среды – 5,8.

Согласно рисунку 1 наибольшее токсичное воздействие на гриб оказывала соль кобальта, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Внесение ее в питательную среду вело к снижению накопления биомассы у изученных культур в 15-3 раза по сравнению с контрольным опытом.

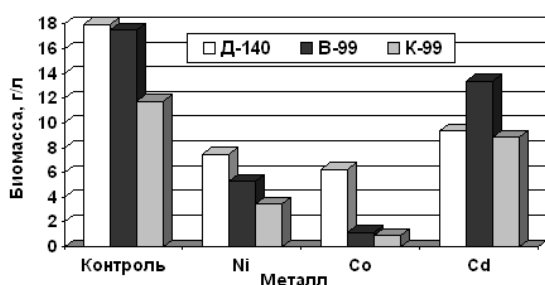


Рисунок 1. Влияние добавки соли на способность гриба накапливать биомассу

Второй по токсическому действию была соль никеля, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которая снижала способность накапливать биомассу в 3,4-2,4 раза по сравнению с контролем.

Минимальным ингибирующим действием обладала соль кадмия, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которая снижала способность гриба накапливать биомассу только в 1,9-1,3 раза по сравнению с контролем.

Следовательно, по степени токсичности тяжелые металлы можно выстроить в ряду: $\text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Cd}$.

Одновременно добавка соли тяжелого металла усиливала способность гриба продуцировать внеклеточные белки (экзобелок) в среду культивирования. При этом существенно изменялась рН-среды (рисунок 2, 3). По-видимому, это в первую очередь связано с необходимостью гриба приспособиться к неблагоприятным условиям среды, и таким образом, перестроить свой ферментативный аппарат для нивелирования негативного влияния соли тяжелого металла.

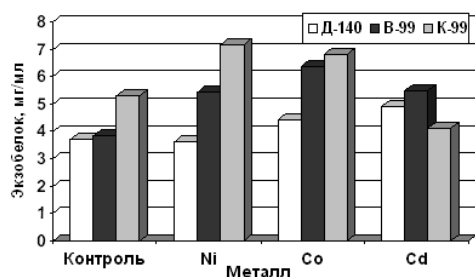


Рисунок 2. Влияние соли тяжелого металла на способность гриба продуцировать экзобелок в среду культивирования

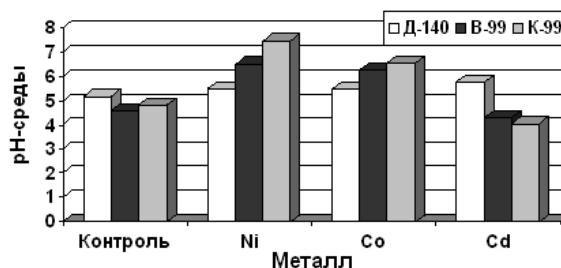


Рисунок 3. Влияние соли тяжелого металла на величину рН-среды

Исключение составляла культура Д-140, у которого как в контроле, так и в эксперименте добавка соли никеля не приводила к существенному увеличению экзобелка в среде культивирования и составляла 3,71 и 3,64 мг/мл соответственно. Культура К-99 при культивировании на питательной среде с добавкой соли кадмия также снижала свою способность продуцировать экзобелок в среду культивирования в 1,3 раза по сравнению с контролем.

Из рисунка 3 видно, что на величину рН-среды по окончании эксперимента влияли все добавки солей тяжелых металлов. Добавка соли Ni, Co и Cd к питательной среде повышала величину рН по окончании эксперимента для культуры Д-140, а добавка соли Ni и Co для культур В-99 и К-99. Исключением была среда с добавкой соли Cd, на которой для культур В-99 и К-99 наблюдалось снижение величины рН в 1,1-1,2 раза до значений 4,32 и 4,05 соответственно. По-видимому, изменение величины рН по окончании эксперимента можно объяснить наличием большого количества продуктов-метаболитов и энзим-белковых систем, которые гриб продуцирует в среду культивирования для обеспечения своей жизнедеятельности.

Таким образом, установлено влияние солей тяжелых металлов на жизнедеятельность гриба *P. Ostreatus*, которое определяется как культурой гриба, так и добавкой тяжелого металла. Предложенный подход по определению физиологической активности гриба можно использовать для мониторинга загрязнения окружающей среды.

Литература

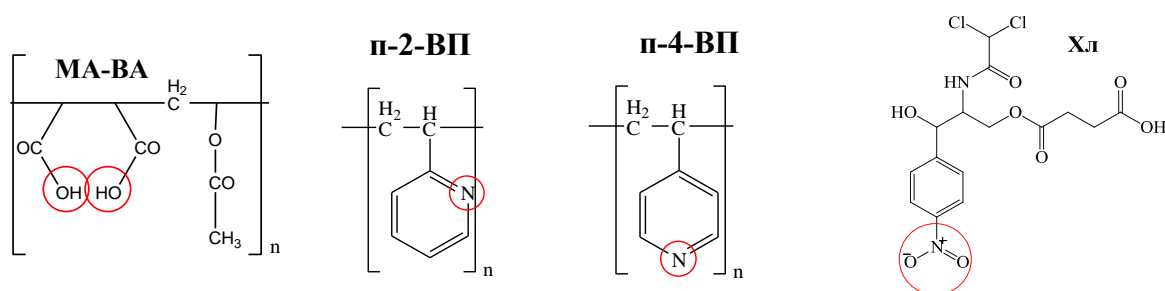
1. Sánchez, C. Cultivation of *Pleurotus ostreatus* and other edible mushrooms // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010. Vol. 85. Pp. 1321-1337.
2. Поддубный А.В., Христофорова Н.К. Оценка качества среды по содержанию тяжелых металлов в опенке осеннем *Armillaria mellea* // Микол. и фитопатол. 1999. Т. 33. № 4. С. 271-275.
2. Дарбе А. Практическая химия белка. М.: Мир. 1989. 623 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРАМФЕНИКОЛА С СОПОЛИМЕРОМ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И ПОЛИВИНИЛПИРИДИНАМИ

Шевчук Н.О., Тюрина Т.Г., Кобзев С.П.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина
e-mail: t_tiurina@mail.ru

Разработка систем полимер-лекарство, обладающих пролонгированным действием, является актуальной задачей современной фармацевтики. В качестве полимерных носителей могут быть использованы полиэлектролиты, обладающие собственной биологической активностью, в частности сополимеры малеинового ангидрида (МА) [1]. В нашей работе полимерной матрицей служили сополимер МА с винилацетатом (МА-ВА), действующий как поликислота в водной среде, и катионактивные поли-2-винилпиридин (п-2ВП) и поли-4-винилпиридин (п-4ВП), которые являются мощными иммуностимуляторами и используются в качестве адъювантов [2]. В качестве лекарственного препарата был выбран хлорамфеникола сукцинат (левомицетин, Хл) – антибиотик широкого спектра действия.



Спектр поглощения хлорамфеникола в водно-этанольном растворе (55 : 45 об. %) не изменяется при введении добавки сополимера МА-ВА, а появляющиеся при введении п-2ВП и п-4ВП новые полосы 256, 262, 269 нм и 255, 262 нм соответственно, совпадают с максимумами в спектрах индивидуальных полимеров. Для выявления взаимодействия полимеров с левомицетином на рисунке 1, а приведены их разностные спектры, полученные вычитанием суммы индивидуальных спектров из спектра смеси при соответствующих концентрациях.

Рост поглощения хлорамфеникола в присутствии п-4ВП наблюдается при их соотношении 1 : 1, увеличение концентрации полимера до четырехкратного избытка приводит к уменьшению поглощения относительно суммы исходных. Для смесей Хл с п-2ВП 1 : 1 обнаружено некоторое уменьшение поглощения, однако при 5-кратном избытке полимера относительно Хл изменения в поглощении отсутствуют.

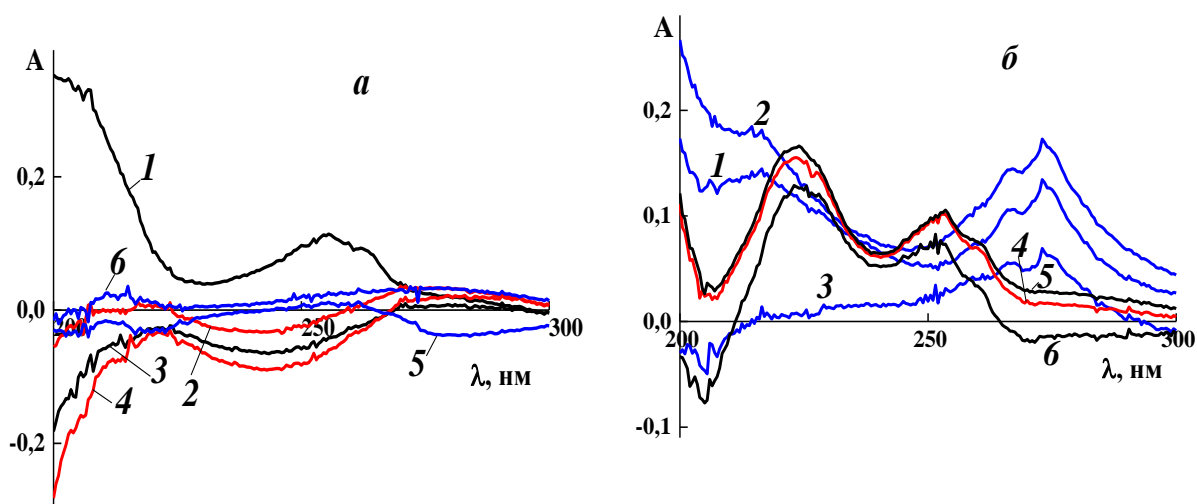


Рисунок 1. Разностные спектры для двойных смесей хлорамфеникола с п-4ВП или п-2ВП (*a*) и тройных с дополнительным включением сополимера МА-ВА (*б*).
 $[\text{Хл}] \cdot 10^4$, моль/л: 3,4 (*1a-6a*, *1б*, *4б*), 2,2 (*2б*, *5б*), 5,6 (*3б*, *6б*);
 $[\text{п-2ВП}] \cdot 10^4$, осново-моль/л: 3,4 (*5a*, *1б-3б*), 6,8÷17,0 (*6a*);
 $[\text{п-4ВП}] \cdot 10^4$, осново-моль/л: 3,4 (*1a*, *4б-6б*), 6,8 (*2a*), 10,2 (*3a*), 13,5 (*4a*);
 $[\text{МА-ВА}] = 3,4 \cdot 10^{-4}$ осново-моль/л (*1б-6б*)

Для тройных смесей Хл – МА-ВА – п-2ВП/п-4ВП наблюдается увеличение оптической плотности по сравнению с суммой спектров индивидуальных веществ (рисунок 1, *б*): в большей степени это выражено для растворов с недостатком Хл относительно полимеров (до 20% и 22% в присутствии п-2ВП и п-4ВП соответственно). Максимумы на разностных спектрах для растворов смесей соответствуют имеющимся в спектрах индивидуальных веществ.

Таким образом, разностные спектры дают наглядное представление об изменении оптической плотности в двойных и тройных смесях хлорамфеникола с ионогенными полимерами. Обнаруженные изменения в поглощении Хл в присутствии п-4ВП и особенно при наличии в растворе одновременно полимеров МА-ВА и п-4ВП; МА-ВА и п-2ВП могут быть признаком взаимодействия всех компонентов системы.

Литература

1. Popescu I., Suflet D.M., Pelin I.M., Chițanu G.C. Biomedical applications of maleic anhydride copolymers // *Revue Roumaine de Chimie*. 2011. Vol. 56 (3). Pp. 173-188.
2. Кабанов В.А., Мустафаев М.И., Гончаров В.В. Растворимые комплексы бычьего сывороточного альбумина с поли-4-винилпиридиновыми катионами, содержащими н-цетильные боковые радикалы // *Высокомолекулярные соединения*. 1981. Т. 23. № 12. С. 261-270.

О ТРЕХ КЛАССАХ ТОЧНЫХ РЕШЕНИЙ КВАЗИГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Шеретов Ю.В.

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия
Sheretov.YV@tversu.ru*

Предложенная автором квазигидродинамическая (КГД) система отличается от полных уравнений Навье–Стокса добавочными дивергентными членами, содержащими малый положительный параметр τ – среднее время свободного пробега молекул. Феноменологический вывод КГД системы из интегральных законов сохранения массы, импульса, момента импульса, полной энергии и энтропии для подвижного материального объема изложен в [1]. В монографии [2] детально исследована упрощенная квазигидродинамическая система для моделирования течений слабосжимаемой вязкой жидкости. Эта система обладает серией точных решений [1-3], которые можно разделить на три непересекающихся класса.

К первому классу относятся решения, общие для трех систем: Эйлера, Навье-Стокса и КГД. В частности, сюда входят все стационарные потенциальные течения жидкости. Во второй класс включаем решения, удовлетворяющие системам Навье-Стокса и КГД, но не являющиеся точными решениями уравнений Эйлера. Примерами могут служить течения Пуазейля в плоском канале и круглой трубе, однородно-винтовые решения и решения, удовлетворяющее обобщенному условию Громеки–Бельтрами. К третьему классу относятся точные решения системы КГД, не удовлетворяющие ни системе Эйлера, ни системе Навье-Стокса. Показано, что такие решения существуют. Будут приведены соответствующие примеры.

Подобные регуляризованные системы широко применялись для решения многих практически важных задач гидродинамики и газовой динамики. Некоторые новые результаты в этом направлении представлены в [4-9]. В частности, предложенная автором квазигидродинамическая системы использовалась в [4] для численного моделирования течений в дисковом насосе для поддержания кровообращения в теле человека. Само моделирование проводилось в рамках известного программного комплекса OpenFOAM, установленного в Институте системного программирования им. В.П. Иванникова РАН и Институте прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН.

Литература

1. Шеретов Ю.В. Динамика сплошных сред при пространственно-временном осреднении. М.–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2009.
2. Шеретов Ю.В. Регуляризованные уравнения гидродинамики. Тверь: ТвГУ. 2016.
3. Шеретов Ю.В. О построении точных решений двумерной квазигидродинамической системы // Вестник ТвГУ. Серия: Прикладная математика. 2021. № 1 (в печати).

4. Стенина Т.В., Елизарова Т.Г., Крапошин М.В. Регуляризованные уравнения гидродинамики в задаче моделирования дискового насоса и их реализация в рамках программного комплекса OpenFOAM // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2020. № 66. 30 с.
5. Широков И.А. Построение тетраэдральной расчетной сетки для моделирования обтекания треугольного крыла // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2020. Т. 21 (1). С. 1-17.
6. Balashov V.A., Zlotnik A.A. An energy dissipative semi-discrete finite-difference method on staggered meshes for the 3D compressible isothermal Navier–Stokes–Cahn–Hilliard equations // Journal of Computational Dynamics. 2020. Vol. 7 (2). Pp. 291-312.
7. Балашов В.А., Савенков Е.Б. Регуляризованная модель типа фазового поля для описания динамики системы «жидкость-твердое тело» // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2020. № 96. 29 с.
8. Balashov V.A., Zlotnik A.A. On a New Spatial Discretization for a Regularized 3D Compressible Isothermal Navier–Stokes–Cahn–Hilliard System of Equations with Boundary Conditions // Journal of Scientific Computing. 2021. Vol. 86 (33). Pp. 1-30.
9. Елизарова Т.Г., Шильников Е.В. Численное моделирование газовых смесей в рамках квазигазодинамического подхода на примере взаимодействия ударной волны с пузырьком газа // Ж. вычисл. матем. и матем. физики. 2021. Т. 61. № 1. С. 124-135.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ В ПРОЦЕССЕ Pd-КАТАЛИЗИРУЕМОГО КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ

Шкерина К.Н., Никошвили Л.Ж.

Тверской государственной технической университет, Тверь, Россия

kshkerina@mail.ru

Реакция кросс-сочетания Сузуки между арилгалогенидами и арилбороновыми кислотами является эффективным инструментом получения активных фармацевтических ингредиентов. Реакция кросс-сочетания Сузуки является одной из самых известных реакций в области химии, позволяющая в одну стадию получать С-С связь [1]. Традиционно реакция Сузуки проводится с применением палладиевых комплексов, содержащих лиганды на основе соединений фосфора и азота, в качестве катализаторов. В случае отсутствия лигандов принято говорить о безлигандных каталитических системах, которые в настоящее время рассматриваются как альтернатива гомогенным катализаторам [2]. Известно, что заместители I-ого рода облегчают дегалогенирование в реакции кросс-сочетания Сузуки, а заместители II-ого рода затрудняют отщепление брома. В рамках данной работы исследовано влияние природы арилгалогенида на поведение безлигандного палладиевого катализатора, синтезированного на основе сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN100, производимого компанией Purolite Ltd. (Великобритания).

Каталитическое тестирование образца Pd/MN100-R, предварительно восстановленного в токе водорода, проводилось на примере реакции кросс-сочетания различных арилгалогенидов (4-броманизола, 4-броманилина, 4-бромтолуола, 4-бромбензальдегида, бромбензола, 4-бромбензойной кислоты) с фенилбороновой кислотой (ФБК) в присутствии основания NaOH в реакторе с перемешиванием магнитной мешалкой. Реакция кросс-сочетания Сузуки проходила на воздухе, в предварительно определенных оптимальных условиях, в смеси этанол/вода (4:1) при температуре 60°C и скорости перемешивания 900 об./мин. Анализ проб осуществлялся методом газовой хроматомасс-спектрометрии (GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония)).

Результаты, полученные при введении разного рода заместителей представлены на рисунке 1 и 2. Исходя из данных, которые представлены на рисунках, можно заметить, что наибольшая начальная скорость в реакции кросс-сочетания наблюдается в случае использования бромбензола и 4-бромбензальдегида. При введении заместителей II-ого рода (-COOH, -CHO) конверсия бромбензола и 4-бромбензальдегида за 60 минут реакции достигла 69.4% и 62.2%, соответственно.

Значимую роль играет род заместителя, но также могут оказывать влияние стерические затруднения. Кроме того, субстраты с различной полярностью и гидрофильностью/гидрофобностью могут по-разному

взаимодействовать с полимерной ароматической матрицей MN100. Так, предполагается, что группы $-OCH_3$ и $-CH_3$ обеспечивают относительную гидрофобность субстратам, что позволяет им легче диффундировать в поры ароматического полимера.

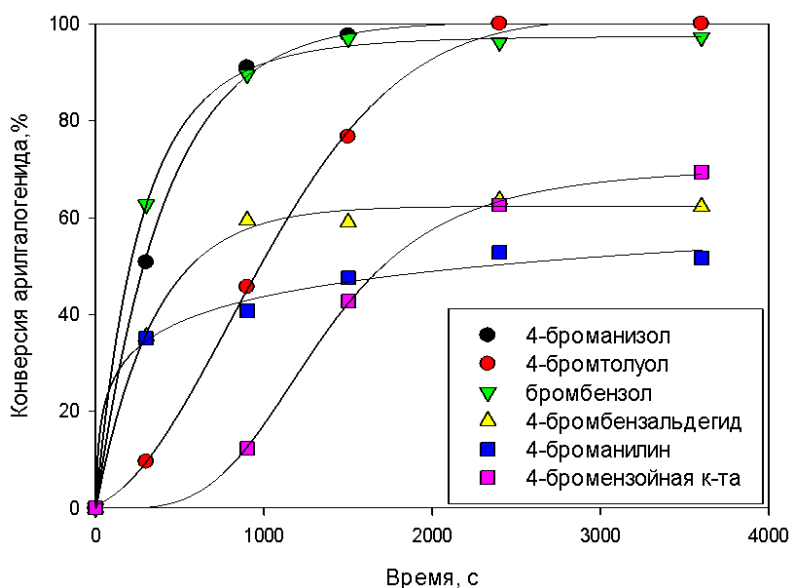


Рисунок 1. Влияние природы арилгалогенида на зависимость конверсии от времени реакции при введении арилгалогенида

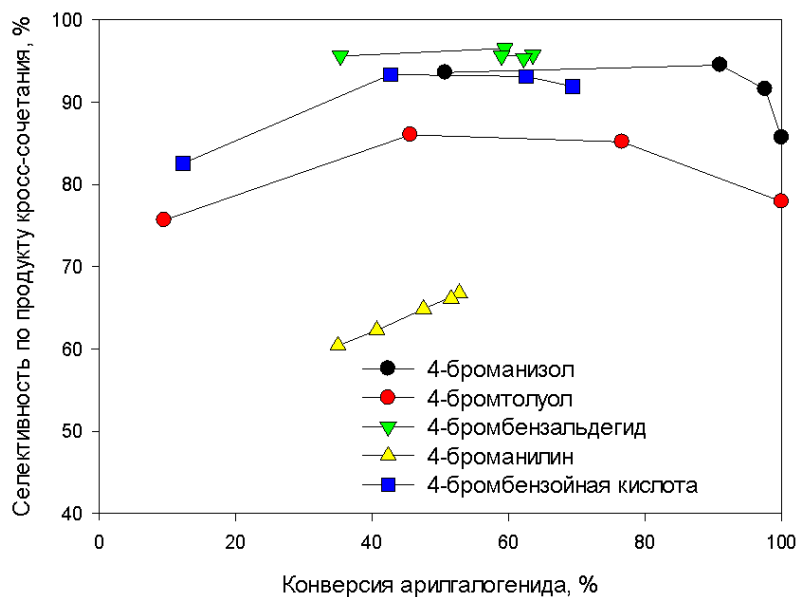


Рисунок 2. Влияние природы арилгалогенида на зависимость селективности по продукту кросс-сочетания от конверсии

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-19-00386).

Литература

1. Blakemore D., Chapter 1: Suzuki-Miyaura Coupling // Synthetic Methods in Drug Discovery. 2015. Vol. 1. Pp. 1-69.
2. Pan C., Liu M., Zhang L., Wu H., Ding J., Cheng J. // Catal. Commun. 2008. Vol. 9. P. 508-510.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ПЕРЕСЫЩЕНИЙ И ФИЗИЧЕСКИХ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЙ ДЛЯ РАСТВОРА 45% НАФТАЛИНА + 55% БЕНЗОЛА

Щебетовская Н.В., Шиптенко А.С.

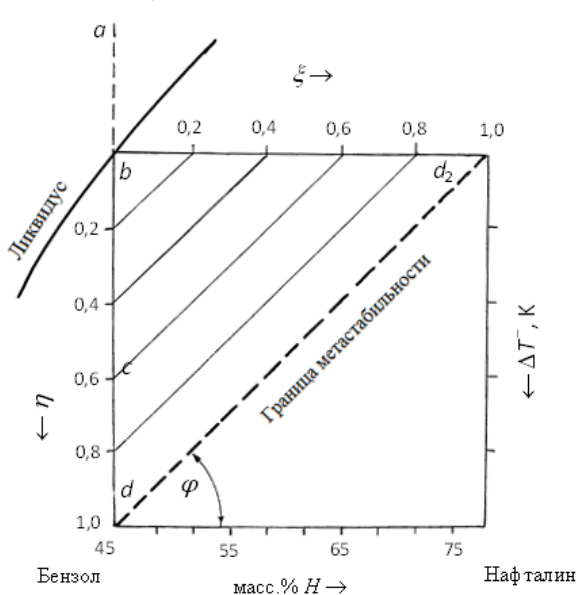
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
Макеевка, Украина
nvs_phyz@mail.ru

В работе на диаграмму состояния бензол – нафталин нанесены кривые растворимости, границы метастабильного состояния, концентрации компонентов C и относительные пересыщения ξ . В качестве объекта выбрана заэвтектическую область, считая бензол растворителем, а нафталин растворимым веществом. Для растворов характеристиками метастабильного состояния являются не только пересыщения ΔC , но и соответствующие им переохлаждения ΔT^- относительно температур ликвидус. Ранее в наших работах для данной системы были найдены минимальные температуры на момент начала кристаллизации в переохлажденных растворах (т.е. границы метастабильности) в нормальных условиях экспериментов.

В работе на примере заэвтектического сплава 45% нафталина + 55% бензола установили взаимосвязь между относительными пересыщениями

ξ и относительными переохлаждениями η . Для демонстрации взаимосвязи пересыщений и переохлаждений рассмотрен треугольник bdd_2 на рисунке для фиксированного раствора (в данном случае 45% H + 55% B) в увеличенном виде для наглядности. На нижнюю горизонтальную ось нанесены массовые концентрации C компонентов, а на верхнюю – относительные пересыщения ξ от (0,0) до (1,0). Значение $\xi = 0,0$ в точке b отражает насыщенное состояние раствора, а $\xi = 1,0$ – предельное пересыщение раствора. Правая вертикальная ось показывает переохлаждения ΔT^- , а левая ось – относительные переохлаждения $\eta = \Delta T^- / \Delta T_{\max}^-$, где ΔT_{\max}^- – максимальные переохлаждения в условиях данного эксперимента.

Видно, что при уменьшении относительных пересыщений ξ от 1,0 до 0,0 соответственно будут уменьшаться и относительные переохлаждения η , показанные на рисунке в виде параллельных тонких линий.



ξ и относительными переохлаждениями η . Для демонстрации взаимосвязи пересыщений и переохлаждений рассмотрен треугольник bdd_2 на рисунке для фиксированного раствора (в данном случае 45% H + 55% B) в увеличенном виде для наглядности. На нижнюю горизонтальную ось нанесены массовые концентрации C компонентов, а на верхнюю – относительные пересыщения ξ от (0,0) до (1,0). Значение $\xi = 0,0$ в точке b отражает насыщенное состояние

раствора, а $\xi = 1,0$ – предельное пересыщение раствора. Правая вертикальная ось показывает переохлаждения ΔT^- , а левая ось – относительные переохлаждения $\eta = \Delta T^- / \Delta T_{\max}^-$, где ΔT_{\max}^- – максимальные переохлаждения в условиях данного эксперимента.

Видно, что при уменьшении относительных пересыщений ξ от 1,0 до 0,0 соответственно будут уменьшаться и относительные переохлаждения η , показанные на рисунке в виде параллельных тонких линий.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КОНФОРМЕРАХ МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО

Щенухина А.С., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
alinaschenuhina@gmail.com

Особенностью метилового красного является светоиндуцированный конформационный переход из *транс*-состояния в *цис*-форму. Данное свойство делает это вещество перспективным в разработке оптоволоконных материалов. Уточнение термодинамических характеристик требует детализации распределения электронной плотности в конформерах, которую наиболее удобно рассматривать в квантовой химии. В работе с помощью постулатов «квантовой теории атомов в молекулах» QТАИМ [1] проведено исследование двух конформеров метилового красного с внутримолекулярным слабым взаимодействием (ВМСВ) N[⋯]O, в *цис*- (структура 1) и *транс*- (форма 2) положениях ароматических колец относительно диазогруппы -N=N- (рисунок). Связевой путь N[⋯]O в 1 и 2 – формируется между атомом O фрагмента C=O карбоксильной и N диазогруппы. *Цис*-конформер также обладает взаимодействием C[⋯]H, которое соединяет атомы двух бензольных колец, образуя цикл из шести атомов. Наличие N[⋯]O и C[⋯]H подтверждается расчетом КТ(3;-1) на их связевых путях.

Более подробно методика исследований, а также ВМСВ N[⋯]O и C[⋯]H молекулы 1 рассмотрены в [2], а часть групповых зарядов 1 в [3], однако не показано, как наличие слабого взаимодействия влияет на интегральные электронные характеристики.

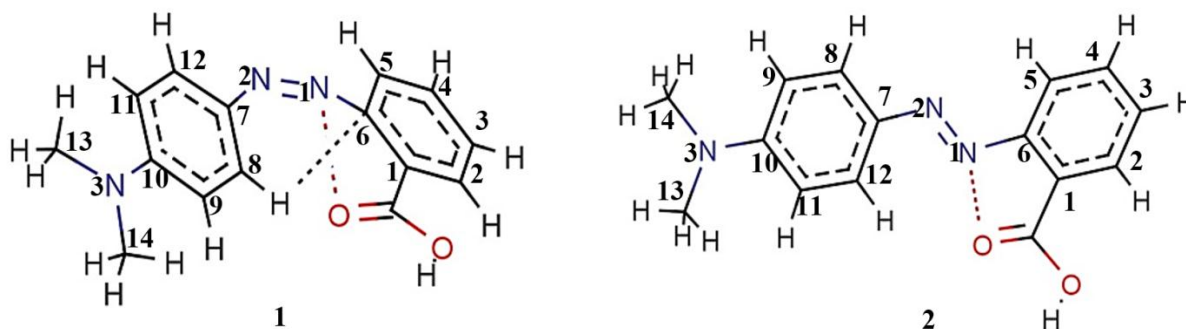


Рисунок. 1 – *цис*-конформер метилового красного,
2 – *транс*-форма; цифрами в структурах пронумерованы атомы С и N

Величина электронной плотности ($\rho_b(r)$) в критических точках (КТ) связевых путей является одной из характеристик прочности связи. Значение $\rho_b(r)$ в КТ связывающих путей C[⋯]H, N[⋯]O достаточно мало (таблица 1), чтобы судить о слабости этих взаимодействий. Соотношение зарядов атомов, составляющих ВМСВ N[⋯]O, показывает отток электронной плотности в бассейн атома O от N (таблица 1), а в C[⋯]H от C к H. При этом заряд атома азота в 2 значительно ниже (на 0,055 а.е.) и длина связевого

пути N[⋯]O увеличивается на 0,06 Å по сравнению с 1. Такое изменение $q(N)$ в 2 вызвано отсутствием стерического эффекта со стороны ароматических колец.

Таблица 1. Характеристики электронной плотности в критической точке (3; -1) ВМСВ C[⋯]H и N[⋯]O в структурах 1 и 2: заряды атомов – $q(\Omega)$ (а.е.), электронная плотность в КТ – $\rho_b(r)$ (а.е.), значения кривизны – $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, лапласиан – $\Delta\rho_b(r)$ (а.е.), эллиптичность – ε и длина связевого пути (R_e) (Å)

N [⋯] O								N	O
	$\rho_b(r)$	λ_1	λ_2	λ_3	ε	$R_e, \text{Å}$	$\Delta\rho_b(r)$	$q(\Omega)$	$q(\Omega)$
1	0,013	-0,010	-0,006	0,069	0,728	2,78	0,054	-0,386	-1,168
2	0,013	-0,009	-0,005	0,066	0,756	2,84	0,052	-0,441	-1,168
C [⋯] H								C	H
1	0,012	-0,007	-0,003	0,052	1,900	2,98	0,043	0,302	0,027

Взаимодействия O[⋯]N и C[⋯]H в 1 являются частью двугранного угла $\varphi(O^{\dots}N-C^{\dots}H)$, высчитанное значение которого составляет -64° . Относительно малая величина угла (меньше 90°) свидетельствует о наличии напряженности между O[⋯]N и C[⋯]H и их влиянии ВМСВ на $q(\text{COOH})$ и соотношение зарядов азота в диазогруппе (таблица 2). В 1 и 2 распределение электронной плотности на N неравномерно, что отражено в различии их $q(N)$: на N, входящих в O[⋯]N, $q(1N)$ выше, чем q соседнего 2N на 0,009 а.е. (в 1) и 0,032 а.е. (в 2). При этом стерический эффект ароматических циклов на -N=N- в 1 сказывается в повышении общего $q(N=N)$ на 0,133 а.е., по сравнению с 2. Вместе с этим в 1 происходит снижение $q(\text{C}_6\text{H}_4)$ фрагмента бензойной кислоты на 0,055 а.е., а $q(\text{C}_6\text{H}_4)$ диметиланилинового – на 0,065 а.е. Заряд 3N и связанных с ним CH₃ изменяется относительно мало и в целом по фрагменту N(CH₃)₂ сохраняет свое значение.

Таблица 2. Заряды групп $q(R)^*$ в цис (1) и транс (2) формах метилового красного

	COOH	1C	2CH	3CH	4CH	5CH	6C	1N	2N
1	-0,149	0,005	0,049	0,012	0,020	0,041	0,302	-0,386	-0,395
2	-0,140	-0,001	0,047	0,012	0,017	0,053	0,356	-0,441	-0,473
	7C	8CH	9CH	10C	11CH	12CH	3N	13CH ₃	14CH ₃
1	0,311	0,049	-0,006	0,418	-0,011	0,042	-1,129	0,415	0,414
2	0,362	0,072	-0,009	0,423	-0,015	0,035	-1,136	0,419	0,418

*номер группы в таблице соответствует номеру топологического атома на рисунке.

Литература

1. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Oxford University Press. 1994.
2. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Слабые взаимодействия в диметиланилине и его производных // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61. № 12. С. 1951-1957.
3. Русакова Н.П., Завьялова А.Г., Туровцев В.В., Третьяков С.А., Федина Ю.А., Орлов Ю.Д. Электроотрицательность групп замещенных бензолов и метилового красного // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2019. № 4 (38). С. 14-25.

КЛАССИЧЕСКИЙ МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ В ЭРГОДИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ВЕЙЛЯ

Яшкин К.Ю., Зубков В. В.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

Zubkov.VV@tversu.ru

Одним из лучших подходов, который позволяет найти как структурные, так и физико-химические свойства термодинамических систем является классический метод функционала плотности (МФП) [1]. Так как двухчастичные функции распределения для неоднородных сред а priori не известны, то в подавляющем большинстве случаев используется так называемое приближение среднего поля, в котором фактически игнорируют корреляции, обусловленные дальнедействующей частью потенциала взаимодействия. В данной работе предлагается последовательный вывод функционала плотности без привлечения явного вида радиальной функции распределения, что позволяет, в конечном счете, не прибегать к приближению среднего поля.

На основе полученного ранее [2] производящего функционала в рамках эргодического приближения Вейля было получено аналитическое выражение для большого потенциала простого флюида как функционала от локальной плотности:

$$\Omega\{\rho(\mathbf{r})\} = \frac{N}{\beta} \left(\ln \left[\frac{N\lambda^3}{Ve} \right] + \frac{1}{2} \right) + \frac{N^2}{V} \tilde{v}(0) - \frac{1}{2N\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \tilde{\rho} \bar{\rho} (V + N\beta \tilde{v}(\mathbf{k})) \right\} + \\ + \frac{1}{2\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ V \ln \left[\left(1 + \frac{N\beta \tilde{v}(\mathbf{k})}{V} \right) \right] - N\beta \tilde{v}(\mathbf{k}) \right\} - \int_V \rho(\mathbf{r}) (\mu - \varphi(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}.$$

Здесь β – обратная энергетическая температура, $\tilde{v}(\mathbf{r})$ – фурье-образ потенциала парного взаимодействия, $\tilde{\rho}(\mathbf{k})$ – фурье-образ функции локального распределения, $\varphi(\mathbf{r})$ – потенциал внешнего поля, λ – длина волны де Бройля теплового движения. Полученный функционал позволяет получить основное уравнение МФП и найти локальное распределение плотности при любом внешнем поле.

Литература

1. Wu J. // AICHE Journal. 2006. Vol. 52 (3). Pp. 1169-1193.
2. Zakharov A.Yu. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1658. P. 012074.

Научное издание

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

*Сборник материалов
Одиннадцатой Международной научной конференции
Великий Новгород, 17–21 мая 2021 г.*

Редактор *И. И. Ананьева*
Компьютерная верстка *О. Н. Кармаева*

Подписано в печать 15.11.2021. Бумага офсетная. Формат 60×84 1/16.
Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 18,9. Уч.-изд. л. 20,3. Тираж 500 экз. Заказ №
Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого.
173003, Великий Новгород, ул. Б. Санкт-Петербургская, 41.
Отпечатано: ИП Копыльцов П. И.,
394052, Воронежская область, г. Воронеж, ул. Маршала Неделина, д. 27, кв. 56.
Тел.: 89507656959. E-mail: Kopyltsow_Pavel@mail.ru